



Caracterização de Resíduo Gerado no Tratamento Físico-Químico de Efluentes Industriais e sua Aplicação na Produção de Cerâmica Vermelha

Guilherme de Souza Couceiro
Karen Trevizani Stelzer

Projeto Final de Curso

Orientador
Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Eng.

Outubro de 2021

Caracterização de Resíduo Gerado no Tratamento Físico-Químico de Efluentes Industriais e Sua Aplicação na Produção de Cerâmica Vermelha

Guilherme de Souza Couceiro

Karen Trevizani Stelzer

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc

Silmara Furtado da Silva, M.Sc

Orientado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Eng

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2021

Couceiro, Guilherme de Souza; Stelzer; Karen Trevizani

Caracterização de Resíduo Gerado no Tratamento Físico-Químico de Efluentes Industriais e Sua Aplicação na Produção de Cerâmica Vermelha. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

VI, 83, p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.
Orientador: Marcelo Mendes Viana.

1. Cerâmica. 2. Resíduo. 3. Reaproveitamento. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ)
5. Marcelo Mendes Viana. I Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Marcelo Mendes Viana pela orientação dedicada, entusiasmo e empenho durante a realização do trabalho.

Às nossas famílias pelo apoio e compreensão, os quais foram essenciais para que alcançássemos nossos objetivos.

A todos os professores e professoras que puderam nos proporcionar todo conhecimento necessário para nossa formação acadêmica e profissional.

Ao Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (Lab TecH), chefiado pela Professora Mariana de Mattos Vieira Mello de Souza, que disponibilizou os equipamentos necessários para análises de MEV, DRX e FRX. Em especial à aluna de pós doutorado, Isabelle Freitas, pela realização da maioria das análises.

Ao Laboratório de graduação do Departamento de Processos Inorgânicos por permitir a realização dos experimentos de desempenho.

Aos nossos amigos e amigas que nos apoiaram e incentivaram durante nossa trajetória pela universidade.

A todos que de alguma forma contribuíram e nos incentivaram durante o desenvolvimento deste trabalho, os nossos sinceros agradecimentos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Química Industrial.

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO GERADO NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Guilherme de Souza Couceiro
Karen Trevizani Stelzer

Outubro, 2021

Orientador: Prof. Marcelo Mendes Viana, DEng.

A elevada geração de resíduos sólidos industriais, sua disposição e destinação inadequadas são responsáveis, em grande parte, pela ocorrência de diversos impactos ambientais. Diante desse problema, torna-se fundamental a busca por soluções energética e economicamente viáveis através do gerenciamento de resíduos sólidos, que visa o tratamento e reaproveitamento de resíduos mediante sua reutilização ou reciclagem. O aproveitamento e incorporação de resíduos como matéria-prima de produtos cerâmicos tem sido o foco de diversos autores devido aos efeitos positivos nas propriedades fundamentais desses materiais, ainda que exista possibilidade de apresentar um desempenho inferior em determinados aspectos. No presente trabalho, foi estudada e avaliada a possível utilização de um resíduo físico-químico proveniente do processo de produção industrial de luvas nitrílicas através de sua aplicação como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha. As caracterizações do resíduo e da argila utilizada foram feitas através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A análise de FRX do resíduo físico-químico revelou a presença de Al e S, presentes no $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, utilizado como coagulante no tratamento de efluentes industriais; além de indicar a presença de outros elementos em menores proporções. A análise por DRX identificou as fases cristalinas da caulinita e do quartzo na argila e não foi identificada fase cristalina no resíduo, indicando, portanto, a presença de fase amorfa. A análise térmica mostrou uma considerável perda de massa das amostras durante aquecimento até 1000 °C. As análises dos termogramas permitiram verificar as transformações da fase sólida que ocorrem através das reações de decomposição dos materiais utilizados. A fim de verificar a aplicabilidade do resíduo como matéria-prima em cerâmica vermelha, foram produzidos corpos de prova nas composições de 100% argila e 5%, 10%, 15% e 100% de massa de resíduo em relação à argila. Foram realizados, então, testes de desempenho, como retração linear e total, absorção de água, porosidade aparente, densidade e, para avaliar suas propriedades mecânicas, foi realizado o teste de tensão de ruptura a flexão. Por fim, foi feita a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a avaliação morfológica das peças. Os resultados foram avaliados de forma comparativa, indicando que o resíduo estudado pode ser aplicado na produção de cerâmica vermelha, mas somente em substituição parcial à argila.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABELAS	2
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	3
Capítulo I – Introdução	5
I.1 - Motivação.....	5
I.2 – Objetivos.....	6
I.2.1 – Objetivo Principal	6
I.2.2 – Objetivos Específicos.....	6
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	7
II.1 – Histórico	7
II.2 – Composição: Argilas e Argilominerais	9
II.2.1 – Definição	9
II.2.2 – Classificação dos Argilominerais	12
II.2.3 – Tipos de Argilas.....	14
II.3 – Classificação dos Materiais Cerâmicos.....	16
II.3.1 – Cerâmica Vermelha	16
II.3.2 – Cerâmica Branca.....	16
II.3.3 – Materiais Refratários	17
II.4 – Processo Produtivo.....	17
II.4.1 – Matérias-primas	17
II.4.2 – Produção de Cerâmica Vermelha	18
II.5 – Geração de Resíduos & Reaproveitamento.....	28
II.6 – Impactos Ambientais.....	31
Capítulo III – Materiais & Métodos	38
III.1 – Materiais	38
III.2 – Métodos	40
III.2.1 – Caracterização da Argila e do RFQ.....	40
III.2.1 – Avaliação do RFQ como Substituto Parcial ou Total da Argila	42
Capítulo IV – Resultados e Discussão	47
IV.1 – Caracterização da Argila & do RFQ.....	47
IV.1.1 – Fluorescência de Raios-X	47
IV.1.2 – Difração de Raios-X.....	47

IV.1.3 – Análises Térmicas	49
IV.2 – Avaliação do RFQ como Substituente Parcial ou Total da Argila.....	57
IV.2.1 – Ensaios de Desempenho.....	59
IV.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	66
Capítulo V - Conclusão.....	70
Referências Bibliográficas.....	72
APÊNDICE A – Medidas dos Corpos de Prova.....	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTATUETA VÊNUS DE DOLNÍ VĚSTONICE, FEITA DE BARRO QUEIMADO E ENCONTRADA EM DOLNÍ VĚSTONICE, NA REPÚBLICA TCHECA, EM 1920	7
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS UNIDADES ESTRUTURAIS DOS ARGILOMINERAIS. A) DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E B) OCTAÉDRICAS	10
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DO ARRANJO CRISTALINO DA CAULINITA, ARGILA DA FAMÍLIA 1:1	11
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO DO ARRANJO CRISTALINO DA MONTMORILONITA, ARGILA DA FAMÍLIA 2:1	11
FIGURA 5: FLUXOGRAMA DO PROCESSO PRODUTIVO DA CERÂMICA VERMELHA, DESDE O PRÉ-PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA ATÉ A EXPEDIÇÃO DO PRODUTO ACABADO	19
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE SECAGEM DA ARGILA CONFORMADA, ONDE SÃO REPRESENTADAS AS ÁGUAS PRESENTES NA ESTRUTURA DO MATERIAL	24
FIGURA 7: ESQUEMATIZAÇÃO DE MATERIAL SINTERIZADO	27
FIGURA 8: GRÁFICO DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS DE 2005 A 2011	28
FIGURA 9: PRINCIPAIS POLOS DE CERÂMICA VERMELHA NOS ESTADOS DO SUL/SUDESTE BRASILEIRO	32
FIGURA 10: DISTRIBUIÇÃO DAS PRINCIPAIS BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS PORTADORAS DE DEPÓSITOS DE ARGILA PARA USO EM CERÂMICA VERMELHA	32
FIGURA 11: DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZADO NA EMPRESA PRODUTORA DE BORRACHAS NITRÍLICAS, ONDE FOI GERADO O RESÍDUO UTILIZADO.	38
FIGURA 12: ASPECTO DO RFQ APÓS COLETA, SECAGEM, MACERAÇÃO E PENEIRAÇÃO.	39
FIGURA 13: ASPECTO DA ARGILA TERRACOTA.	40
FIGURA 14: ESQUEMA DE UMA BARRINHA E POSIÇÕES DE MEDIDA UTILIZADAS.	43
FIGURA 15: SISTEMA MANUAL DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE RUPTURA COM EQUIPAMENTO MANUAL DE FLEXÃO POR 3 PONTOS.	45
FIGURA 16: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A ARGILA TERRACOTA (Q = QUARTZO; C = CAULINITA).	48
FIGURA 17: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA O RFQ.	49
FIGURA 18: CURVAS TG, DTG E DTA PARA A ARGILA TERRACOTA ANALISADA EM ATMOSFERA DE AR.	49
FIGURA 19: PERDAS DE MASSA PARA A ARGILA TERRACOTA ANALISADA EM ATMOSFERA DE AR.	51
FIGURA 20: CURVA DTG E DE M/Z 18 PARA A ARGILA ANALISADA EM ATMOSFERA DE AR.	52
FIGURA 21: CURVAS TG, DTG E DTA PARA O RFQ APÓS COLETA, ANALISADO EM ATMOSFERA DE AR.	53
FIGURA 22: CURVAS TG, DTG E DTA PARA O RFQ SECO, MACERADO E PENEIRADO.	54
FIGURA 23: CURVAS DTG E DE M/Z 18 (H ₂ O), M/Z 44 (CO ₂) E M/Z 46 (NO ₂).	55
FIGURA 24: COR DO RFQ QUANDO SUBMETIDO A TRATAMENTO TÉRMICO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	56
FIGURA 25: CORPOS DE PROVA 1 A 10 APÓS PRENSAGEM (COMPOSIÇÃO: 100% ARGILA).	57
FIGURA 26: CORPOS DE PROVA 31 A 40 APÓS SECAGEM (COMPOSIÇÃO: 85% ARGILA + 15% RESÍDUO).	58
FIGURA 27: CORPOS DE PROVA 1 A 10 APÓS QUEIMA (COMPOSIÇÃO: 100% ARGILA).	58
FIGURA 28: CORPOS DE PROVA 41 A 50 APÓS QUEIMA (COMPOSIÇÃO: 100% RESÍDUO).	59
FIGURA 29: CORPOS MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DA SUPERFÍCIE FRATURADA (SUPERIOR) E NÃO FRATURADA (INFERIOR) DO CORPO DE PROVA 100% ARGILA (AMPLIAÇÕES DE 100 E 250X).	67
FIGURA 30: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DA SUPERFÍCIE FRATURADA (SUPERIOR) E NÃO FRATURADA (INFERIOR) DO CORPO DE PROVA 10% RFQ (AMPLIAÇÕES DE 100 E 250X).	68
FIGURA 31: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DA SUPERFÍCIE FRATURADA (SUPERIOR) E NÃO FRATURADA (INFERIOR) DO CORPO DE PROVA 100% RFQ (AMPLIAÇÕES DE 100 E 250X).	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DOS FILOSSILICATOS RELACIONADOS AOS MINERAIS ARGILOSOS, CONSIDERANDO O TIPO DE LAMELA (TIPO), GRUPO (GRUPO) COM CARGA DA FÓRMULA (X), SUBGRUPO E EXEMPLO DAS ESPÉCIES (ESPÉCIES).....	13
TABELA 2: TIPOS DE DEPÓSITO, CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, MINERALÓGICAS E UTILIZAÇÃO DE ALGUMAS ARGILAS BRASILEIRAS DE QUEIMA AVERMELHADA.	15
TABELA 3: COMPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.	44
TABELA 4: ELEMENTOS QUÍMICOS NA FORMA DE ÓXIDOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE ARGILA TERRACOTA E NO RFQ.	47
TABELA 5: RESULTADOS DE R_L PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	60
TABELA 6: RESULTADOS DE R_T PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	61
TABELA 7: RESULTADOS DE A_A PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	62
TABELA 8: RESULTADOS DE P_A PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	63
TABELA 9: RESULTADOS DE D PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	64
TABELA 10: RESULTADOS DE TRF PARA OS CORPOS DE PROVA AVALIADOS.	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- ABCERAM: Associação Brasileira de Cerâmica
- ABRATEC: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria
- ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- ANICER: Associação Nacional da Indústria Cerâmica
- b: Distância entre os pontos de apoio dos corpos de prova durante o ensaio de ruptura (cm)
- C: Comprimento do corpo de prova (cm)
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CP: Corpo de prova cerâmico
- D: Densidade do corpo de prova e massa aparente (g.cm^{-3})
- DRX: Difração de raios X
- DTA: Análise Térmica Diferencial
- DTG: Termogravimetria Derivada
- EI: *Electron Ionization*, sigla inglesa para Ionização Eletrônica
- $E_{\text{médio}}$: Média aritmética das medidas efetuadas no corpo de prova após tratamento térmico (mm)
- Espessura média do corpo de prova (cm)
- FRX: Fluorescência de raios X
- L: Largura do corpo de prova (cm)
- $L_{\text{médio}}$: Largura média do corpo de prova (cm)
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MS: *Mass Spectrometry*, sigla inglesa para Espectrometria de Massas
- P: Massa de areia responsável pela ruptura do corpo de prova (g)
- P_A : Porosidade Aparente (percentual)
- P_I : Peso imerso (g)
- PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos
- P_s : Peso seco (g)
- P_u : Peso úmido (g)

RDC: Resolução de Diretoria Colegiada

REF: Referência

RFQ: Resíduo Físico-Químico

RFQ1000: Resíduo Físico-Químico queimado a 1000 °C

R_T: Retração total (percentual)

TG: Termogravimetria

TRF: Tensão a ruptura a flexão (Módulo de resistência à flexão de ruptura (kgf.cm⁻²))

%RFQ: Concentração de resíduo físico-químico no corpo de prova (% m/m)

Capítulo I – Introdução

I.1 - Motivação

Devido à facilidade de obtenção e abundância da argila, à simplicidade do processo produtivo, e às propriedades características atrativas na peça final, a utilização de materiais cerâmicos, que teve seu início com objetos rudimentares, ganhou espaço ao longo dos anos em outros projetos, como na construção civil, setor que é hoje, ao mesmo tempo, um dos maiores consumidores de argila e um dos maiores produtores de materiais cerâmicos.

Entretanto, este crescimento não foi acompanhado pela modernização das etapas compreendidas na produção da cerâmica vermelha. Assim, embora as peças confeccionadas para uso neste setor tenham as facilidades citadas e estejam dentro dos padrões para utilização, sua produção é responsável por impactos ambientais que poderiam ser minimizados com a realização de algumas reformulações, entre elas: a otimização do método de extração da argila; a adoção de materiais combustíveis menos poluentes, em fornos mais modernos; e a substituição parcial ou total da argila por materiais residuais.

O processo de mineração é responsável pelo desmatamento, e a perda da cobertura vegetal pode acarretar outros problemas, como a redução no abastecimento de água e aumento de erosão do solo. A utilização de equipamentos para a atividade também colabora com a emissão de poluentes atmosféricos, agravando o efeito estufa e contribuindo para o aquecimento global. Além disso, vale ressaltar que a argila é um recurso limitado e não-renovável. Assim, a existência de alternativas viáveis para substituição desta matéria-prima e, por consequência, diminuição dos impactos ambientais causados por sua extração, é um objeto de estudo de interesse.

A geração de rejeitos sólidos originados de processos produtivos configura um gasto adicional para a indústria, uma vez que seu tratamento é custoso e, muitas vezes, o material é encaminhado para o descarte sem qualquer reaproveitamento. Por isso, pode tornar-se vantajoso investir em estudos para sua incorporação em outros usos, tornando-os resíduos sólidos. Mas, para que isto seja possível, torna-se necessária a realização de estudos de viabilidade, de modo que sua integração não resulte em outros impactos ambientais ou na redução da qualidade do produto final.

Neste contexto, este trabalho se propôs a caracterizar um resíduo sólido industrial (proveniente do tratamento físico-químico de efluentes gerados na produção de borrachas

nitrílicas) e estudar a possibilidade de sua adição como substituinte parcial ou total à argila terracota na produção de materiais cerâmicos. O resíduo será intitulado de RFQ devido ao processamento físico-químico responsável pela sua geração.

I.2 – Objetivos

I.2.1 – Objetivo Principal

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a viabilidade de aplicação de um resíduo sólido industrial (RFQ), gerado por uma empresa produtora de borrachas nitrílicas, como matéria-prima substituinte parcial ou total à argila terracota na produção de cerâmica vermelha. Assim, será desenvolvida uma alternativa mais sustentável na gestão desse resíduo que atualmente é encaminhado para aterro sanitário, propiciando também uma menor geração de impactos ambientais no processo produtivo de cerâmica vermelha.

I.2.2 – Objetivos Específicos

Os objetivos específicos se referem aos ensaios de caracterização do RFQ e da argila terracota utilizados, além dos testes de desempenho, os quais serão importantes para avaliar a possibilidade de aplicação do novo material. Dessa forma, citam-se os seguintes objetivos específicos:

- i. Caracterizar o resíduo e a argila terracota através de: Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica (TG, DTG, DTA e TG-MS) o RFQ e a argila para verificar os seus respectivos comportamentos térmicos;
- ii. Proceder ensaios de desempenho em corpos de prova preparados com diferentes graus de substituição da argila pelo RFQ (5, 10, 15 e 100%) visando avaliar as propriedades físico-mecânicas adquiridas após seu processamento, tais como: retração linear (R_L) e retração total (R_T), densidade (D), porosidade aparente (P_A), absorção de água (A_A) e o teste de tensão de ruptura a flexão (TRF), para avaliar a resistência mecânica;
- iii. Caracterizar por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) os corpos de prova produzidos com diferentes graus de substituição.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 – Histórico

A indústria cerâmica é uma das indústrias mais antigas, tendo se iniciado há milhares de anos, entre 29.000 e 25.000 A.C, que data o mais antigo artefato feito de cerâmica já encontrado, a estatueta Vênus de Dolní Věstonice, mostrada na Figura 1 (NORTON *et al.*, 2013).



Figura 1: Estatueta Vênus de Dolní Věstonice, feita de barro queimado e encontrada em Dolní Věstonice, na República Tcheca, em 1920 (NORTON *et al.*, 2013).

O início da fabricação de artefatos cerâmicos se deu no período paleolítico, marcado pelo desenvolvimento de utensílios feitos de barro, através do manuseio do fogo. Sendo, então, possível moldar e criar objetos endurecidos a partir do solo argiloso, com adição de água e posterior queima (ABCERAM, 2016). Segundo Santos (1992), desde a antiguidade, as argilas são utilizadas pelo homem em variadas aplicações, principalmente na produção de utensílios domésticos e adornos de barro. A invenção da cerâmica também permitiu um armazenamento mais seguro dos alimentos, em substituição dos cestos e bolsas feitos de couro. Ademais, os recipientes cerâmicos também eram utilizados para o preparo de alimentos.

O termo cerâmica provém da palavra grega “*keramiké*”, derivada de “*kéramos*”, que significa “terra queimada”. Os gregos antigos usavam essa palavra para descrever produtos obtidos através do aquecimento da argila, no processo de cozimento, produzindo-se como por exemplo: tijolos, louças e sanitários. (ABCERAM, 2016; CALLISTER, 2008).

O emprego de objetos cerâmicos de uso cotidiano por povos antigos é evidenciado pela descoberta de peças e artefatos encontrados em diversos sítios arqueológicos, localizados na

China e no Japão, utilizados vários milhares de anos antes do advento da agricultura (WU *et al.*, 2012).

Na caverna Xianrendong, na China, foram encontrados fragmentos de potes datados de 20.000 - 18.000 A.C. Acredita-se que, a partir da China, o uso de cerâmica se espalhou sucessivamente para o Japão e a região do Extremo Oriente da Rússia, onde os arqueólogos encontraram fragmentos de artefatos de cerâmica datados de 14.000 A.C (NORTON *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2012).

Outro exemplo da antiga cerâmica chinesa está expresso pelos guerreiros de Xian, ou Exército de Terracota, encontrados no túmulo imperador Qin Shi Huangdi. Esses guerreiros, datados do final do século 3 A.C., são soldados feitos de argila modelada e cozida em forno, em tamanho natural, posicionados para proteger o imperador chinês em sua vida após a morte. (ANICER, 2015).

No Japão, as evidências arqueológicas da produção de cerâmica são demonstradas através da descoberta de fragmentos em uma caverna perto de Nagasaki. Os vasos cerâmicos, datados entre 10.000 e 7.000 A.C., eram chamados de *Jomon* e possuíam padrões característicos em sua superfície, como um cordão torcido. *Jomon* significa “padrão de corda” (NORTON *et al.*, 2013).

Na região da Mesopotâmia foi observado um dos primeiros avanços na fabricação de cerâmica: a utilização de objetos circulares, como rodas, em 3.500 A.C. A introdução da roda permitiu a utilização da técnica de conformação para a produção de artefatos cerâmicos com simetria radial (ROUX, & MIROSCHEDEJI, 2009).

Além da presença de vasos cerâmicos no continente asiático, também há exemplos no continente africano: vasos egípcios da região do Nilo eram produzidos com essa técnica há 10.000 anos (ACERS, 2021), encontrados também nas tumbas de faraós do Antigo Egito, utilizados para o armazenamento de perfumes e óleos (ANICER, 2015).

Acredita-se que no Brasil a cerâmica teve sua origem na Ilha de Marajó, onde foram descobertos instrumentos e artefatos cerâmicos altamente elaborados, provenientes da cultura indígena (ABCERAM, 2016). Com a colonização portuguesa, acontece a instalação das primeiras olarias no país, propiciando a utilização do material na construção civil, com prioridade para a produção de telhas, uma vez que outros materiais eram utilizados na construção de paredes e muros, como pedras e estruturas de madeira. Assim, têm-se alguns dos primeiros registros da utilização de materiais cerâmicos na construção civil datados de 1551,

com o uso de telhas na Casa do Governador-geral e na Casa de Cadeia e Câmara, além de outras construções, em Salvador, na Bahia (SANTOS, 2004).

Em 1822, pela primeira vez, foram produzidos refratários de sílica, altamente resistentes ao calor, que foram considerados cerâmicos mesmo sem a presença de argila em sua composição. Com isso, o termo “cerâmica” ganhou uma definição mais ampla, abrangendo itens produzidos através do mesmo método de fabricação da cerâmica (NORTON *et al.*, 2013).

Com a Revolução Industrial, foi adotada a produção em grande escala de produtos cerâmicos, como os refratários, utilizados na fundição de ferro. Nesse período, a evolução dos métodos de produção e consequente desenvolvimento de produtos cerâmicos foram determinantes para o surgimento de novas tecnologias (ANICER, 2015).

Atualmente existem diversos materiais cerâmicos com aplicações que vão desde decoração, louças sanitárias, até cerâmicas técnicas para diversos fins (químico, elétrico, térmico e mecânico) (ABCERAM, 2016).

II.2 – Composição: Argilas e Argilominerais

II.2.1 – Definição

Argilas são materiais terrosos naturais de granulação fina, compostas essencialmente por partículas denominadas argilominerais (COELHO *et al.*, 2007; SANTOS, 1989), podendo ainda conter impurezas na forma de minerais acessórios não plásticos, como quartzo, feldspatos, turmalina, micas, óxidos, hidróxidos e outros, como matéria orgânica coloidal (ABCERAM, 2016; SANTOS, 1989).

Os argilominerais são sistemas dispersos de minerais, formados por silicatos hidratados de Al, Fe e Mg, com estruturas cristalinas em camadas, denominados filossilicatos, os quais são constituídos por folhas, ou lamelas, contínuas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. As estruturas dos silicatos são ordenadas de forma hexagonal compacta, superpostos com folhas octaédricas de hidróxidos de metais divalentes ou trivalentes (COELHO *et al.*, 2007); a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por cristais com dimensões geralmente menores que 2 μm (GOMES, 1988).

Conforme a sua composição química e a sequência do agrupamento das estruturas cristalinas tetraédricas e octaédricas, os argilominerais podem ser divididos em duas classes: os silicatos de estrutura lamelar ou folheada e os silicatos de estrutura fibrosa.

Os silicatos de estrutura lamelar são subdivididos em duas famílias: difórmica e trifórmica. A primeira é definida pelo argilomineral formado em camadas 1:1, abrangendo a caulinita e a crisolita, e são formados pela superposição consecutiva de uma folha tetraédrica seguida de uma folha octaédrica. A segunda é definida em camadas 2:1, abrangendo o grupo das esmectitas, pirofilitas, vermiculitas e micas; a estrutura desses minerais consiste de uma superposição consecutiva de duas folhas tetraédricas para cada folha octaédrica. E, por fim, os silicatos de estrutura fibrosa 2:1, que são compostos por paligorskita e sepiolita (FONSECA & AIROLDI, 2003; MITCHELL *et al.*, 2005).

Portanto, as famílias difórmicas e trifórmicas, 1:1 e 2:1, são definidas pelas disposições das unidades básicas estruturais, as folhas tetraédricas e octaédricas, que compõem o argilomineral (COELHO *et al.*, 2007), como ilustrado na Figura 2.

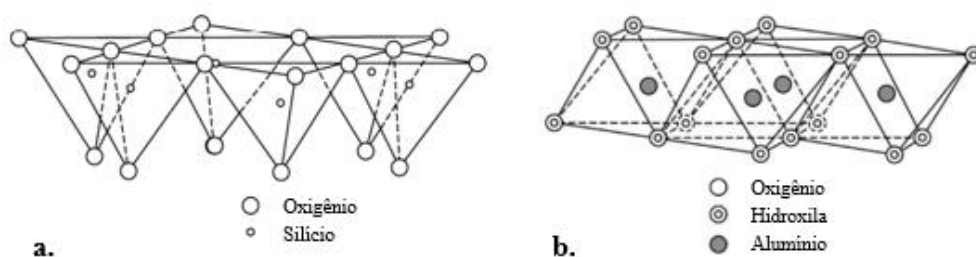


Figura 2: Representação esquemática das unidades estruturais dos argilominerais. a) das folhas tetraédricas e b) octaédricas (adaptada de MURRAY, 2006).

Para a família 1:1, apenas uma folha tetraédrica está empilhada sobre uma folha octaédrica (COELHO *et al.*, 2007; MITCHELL *et al.*, 2005). Os vértices do tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e um dos planos dos átomos de oxigênio na folha octaédrica são comuns. Esses vértices apontam em direção ao átomo de silício, no centro da camada unitária. No plano dos átomos comum às duas folhas, dois terços dos átomos são oxigênios e são compartilhados tanto pelo silício quanto pelos cátions octaédricos. Os grupos de átomos restantes neste plano são hidroxilas, localizadas de forma que cada uma esteja diretamente abaixo do buraco na rede hexagonal formada pelas bases do tetraedro de sílica (MITCHELL *et al.*, 2005; MURREY, 2007). A caulinita, argilomineral da família 1:1, possui fórmula estrutural $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ e composição química teórica: SiO_2 , 46.54%; Al_2O_3 , 39.50%; e H_2O , 13.96% (MURREY, 2007). Um esboço do argilomineral caulinita, representante da família 1:1, é ilustrado na Figura 3.

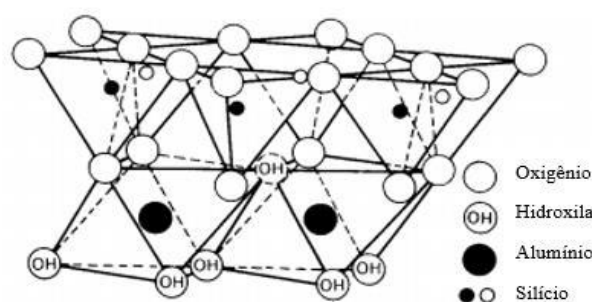


Figura 3: Representação do arranjo cristalino da caulinita, argila da família 1:1 (adaptada de MITCHELL *et al.*, 2005).

Para a família 2:1, duas folhas tetraédricas englobam uma folha octaédrica. E consiste em uma folha octaédrica englobada por duas folhas de sílica. Todos os átomos de oxigênio, localizados nos vértices dos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ apontam em direção ao átomo de silício, no centro da camada unitária. Os oxigênios que formam esses vértices também são comuns à folha octaédrica, assim como para a família 1:1. Os ânions hidroxilas na folha octaédrica estão diretamente acima e abaixo dos orifícios hexagonais formados pelas bases do tetraedro de sílica. As folhas octaédricas são formadas por seis grupos hidroxílicos ou oxigênios localizados nos vértices de um octaedro com íon central de alumínio ou silício. A fórmula química teórica da montmorilonita, argilomineral da família 2:1, na ausência de substituições isomórficas, é $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde a molécula de água está localizada na camada intermediária entre as lamelas (MITCHELL *et al.*, 2005; MURREY, 2007).

Um esboço do argilomineral montmorilonita, representante da família 2:1, é ilustrado pela Figura 4.

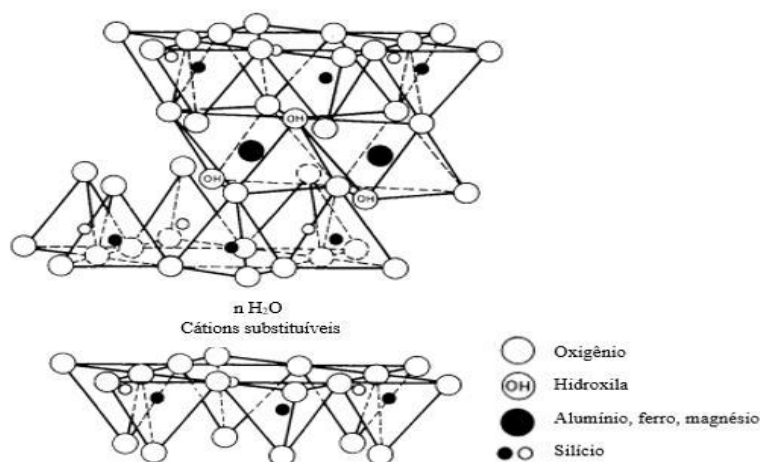


Figura 4: Representação do arranjo cristalino da montmorilonita, argila da família 2:1 (adaptada de MITCHELL *et al.*, 2005).

Em uma folha de sílica ideal, os átomos de silício ocupam todos os espaços no centro dos tetraedros. Em alguns argilominerais, no entanto, alguns dos espaços tetraédricos e octaédricos são ocupados por cátions diferentes daqueles na estrutura ideal, tais como o alumínio, que substitui o silício, ou magnésio, que substitui o alumínio. Essa presença de um cátion diferente daquele normalmente encontrado, sem mudança na estrutura cristalina, é definida como substituição isomórfica. As distribuições reais de cátions tetraédricos e octaédricos podem se desenvolver durante a formação inicial do mineral ou através de sua alteração subsequente (MURREY, 2007).

As argilas encontradas em abundância, possuindo grande aplicação industrial, são a illita (K_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O , com proporções mássicas diversas), a montmorilonita $[(Mg,Ca)O.Al_2O_3.5SiO_2.nH_2O]$, e caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), forma mais simples de argila (SANTOS, 1989; SHREVE, 1980).

A caulinita é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas, que as torna mais refratárias quando constituídas essencialmente por este argilomineral. A montmorilonita é caracterizada por partículas extremamente finas e, devido à sua estrutura em camadas, possui a capacidade de absorver moléculas de água; por isso, as argilas ricas neste argilomineral apresentam uma forte tendência a causar trincas de secagem, além de apresentar também elevada plasticidade (NORTON *et al.*, 2013).

As illitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. Sua composição química exata é de difícil determinação devido ao fato de apresentarem sempre contaminação por impurezas de difícil eliminação. Por possuírem potássio em sua estrutura, apresentam uma boa resistência mecânica após a sinterização (NORTON *et al.*, 2013).

II.2.2 – Classificação dos Argilominerais

A interação intermolecular e a sequência entre as lamelas dos cristais tetraédricos e octaédricos determinam as diferentes estruturas dos argilominerais (TEIXEIRA-NETO *et al.*, 2009).

As proporções das folhas tetraédricas e octaédricas, além da composição química das células unitárias, permitem a classificação e agrupamento dos mais diversos tipos de argilominerais, entretanto essa classificação pode não ser exata devido à complexidade dos argilominerais, que apresentam muitas propriedades distintas (FONSECA & AIROLDI, 2003; MURREY, 2007).

Os argilominerais podem ser classificados e agrupados com base em sua composição química da estrutura cristalina e geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar, como ilustrada na Tabela 1 (FONSECA & AIROLDI, 2003).

Tabela 1: Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (X), Subgrupo e exemplo das espécies (Espécies).

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1 (lamelar)	Serpentina-caulin X ~ 0	Serpentina Caulim	Crisolita, antigorita Caulinita, nacrita
	Talco-Pirofilita X ~ 0	Talco Pirofilita	Talco, willemseíta Pirofilita
	Esmectita X ~ 0,2–0,6	Saponita Montmorilonita	Saponita, hectorita Montmorilonita, beidelita
2:1 (lamelar)	Vermiculita X ~ 0,2–0,6	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica X ~ 1	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Mica X ~ 2	Trioctaédrica Dioctaédrica	Clintonita Margarita
	Clorita X ~ variável	Trioctaédrica Dioctaédrica Di, trioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
	Sepiolita-paligorskita X ~ variável	Sepiolita Paligorskita	Sepiolita Paligorskita

Fonte: adaptado de FONSECA & AIROLDI, 2003.

A diversidade dos tipos de argilas se deve às distintas e variadas condições geológicas de formação (MITCHELL *et al.*, 2005). Entretanto, existem duas classificações para as argilas frequentemente usadas. A primeira diz respeito ao processo de formação da argila, separando-as como argilas primária ou secundária. A argila primária é originada pela decomposição físico-química da rocha matriz, ao qual foi formada, através dos anos. Já a argila secundária é formada por decorrentes sedimentações de partículas transportadas pela chuva e pelo vento, cujos depósitos se formaram distantes do local da rocha matriz (SANTOS, 1989).

A segunda classificação se dá quanto à sua aplicação industrial ou tecnológica. Dessa forma, as argilas podem ser classificadas em: argila refratária; caulins (caulinita); “*ball-clay*” (argila plástica para produção de cerâmica branca); argilas comuns, como as argilas utilizadas na construção civil (produção de cerâmica vermelha e cimento); e outras argilas, como a vermiculita, bentonita, terra *fuller*, talco, pirofilita, amianto ou asbesto (ABCERAM, 2016; COELHO *et al.*, 2007; SANTOS, 1989).

As argilas apresentam amplas possibilidades de aplicação industrial, seja como constituinte total ou parcial, sendo empregadas, por exemplo, no segmento de cerâmica

tradicional e em outras áreas tecnológicas, dependendo das suas propriedades físico-químicas (SANTOS, 1989).

Devido à presença dos argilominerais em suas composições, a argila desenvolve uma série de propriedades na presença de água, como plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem, compactação, tixotropia, capacidade de troca de cátions, distribuição granulométrica, área superficial e viscosidade de suspensões aquosas.

Tais características facilitam a moldagem das peças através técnicas de processamento simples, além de conferir boa resistência mecânica às peças secas e facilitar sua manipulação durante a fabricação. Dessa forma, mantém-se a forma das peças cruas mesmo após queima ou cozimento, que se tornam resistentes, térmica e mecanicamente (GOMES, 1988). Essas propriedades das argilas explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas, principalmente na produção de materiais cerâmicos (ABCERAM, 2016; SANTOS, 1989).

II.2.3 – Tipos de Argilas

Caulim

O caulim é a designação para a rocha que contém o mineral caulinita. É uma argila pouco plástica, de coloração branca, com ponto de fusão em torno de 1800 °C, utilizada principalmente na fabricação de massas para porcelanas (SANTOS, 1989).

Bentonita

A bentonita é uma argila muito plástica que se origina das cinzas vulcânicas. É adicionada a outras argilas para aumentar sua plasticidade. Apresenta uma aparência e tato oleoso e pode aumentar entre 10 e 15 vezes seu volume ao ser misturada com água. Além disso, funde por volta de 1200 °C (SANTOS, 1989).

Argila Vermelha

A argila vermelha é um material que possui grande plasticidade e composição heterogênea, a qual depende da sua formação geológica e de sua localização. Existem diversos tipos de argilas vermelhas, com diferentes composições químicas e características mineralógicas. Alguns exemplos desse tipo de material, em relação à localização geográfica, são mostrados na Tabela 2. Essas argilas são produzidas sem controle restrito quanto ao seu estado de pureza e, quando queimadas até temperatura máxima de 1100 °C, adquirem colorações que vão do creme aos tons avermelhados; esta variação ocorre de acordo com a

porcentagem de óxido férrico em sua composição, sendo formada por argilas ferruginosas. (MOTTA *et al.*, 2004).

Tabela 2: Tipos de depósito, características químicas, mineralógicas e utilização de algumas argilas brasileiras de queima avermelhada.

Tipo de Depósito	Composição Química (%)									Mineralogia				U
(e local de ocorrência)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.	K	I	E	I/E	
Quaternária														
Panorama - SP	59,2	20,1	6,6	1,50	0,20	0,60	1,60	0,20	10,0	X	ni	ni	ni	1
Campos dos Goytacases - RJ	51,7	25,8	7,8	1,37	0,13	0,59	1,33	0,39	10,0	X	ni	x	ni	1
Recôncavo - BA	60,5	21,2	6,1	1,05	0,61	1,65	1,65	0,28	9,2	X	x	ni	ni	1
Bacias Sedimentares														
Taguaí* - Fm. Corumbataí Santa Gertrudes (SP)	65,6	14,4	5,3	-	3,98		3,86		-	-	-	-	-	1, 2
Taguaí - Fm. Corumbataí Tambau (SP)	66,6	15,4	4,5	0,58	0,25	2,73	4,01	0,18	5,68	x	X	x	ni	2b
Taguaí - Fm. Corumbataí Porto Ferreira (SP)	71,4	15,9	2,0	0,62	0,36	1,39	1,72	0,15	6,29	X	X	x	ni	2b
Taguaí - Grupo Itararé Campo do Tenente (PR)	49,5	23,4	11,6	0,85	0,07	1,70	5,30	0,07	7,28	x	x		x	ni
Fm. Rio do Rasto (SC)	69,2	15,2	3,76	0,57	0,19	1,53	4,51	0,59	4,37	-	-	-	-	2
Bacia do Recôncavo (BA)	59,9	16,6	7,4	1,2	0,07	2,8	3,4	0,21	6,7	x	X	x	ni	1, 2a

P.F. Perda ao Fogo;

Mineralogia (semiquantitativa DRX): K caulinita, I illita; E esmectita, I/E camada mista illita/esmectita;

ni não identificado;

X composição predominante, x composição secundária;

* - Média de 5 agrupamentos litológicos das Formação Corumbataí ;

U= Usos: 1 Tijolos, blocos e telhas, 2 Revestimentos a) via seca, b) via úmida.

Fonte: MOTTA *et al.*, 2004.

Argila Refratária

Argilas refratárias possuem a qualidade de resistência elevada ao calor. Suas características físicas variam. São bastante utilizadas na produção de placas refratárias, que atuam como isolantes e revestimentos para fornos (SANTOS, 1989).

Ball-Clay

Argilas “*ball-clay*” possuem elevada plasticidade, com granulometria muito fina e refratária, apresentando geralmente as cores marfim, creme-clara ou branca após sua queima. Produz uma massa cerâmica de baixa absorção de água após queima (SANTOS,1989).

II.3 – Classificação dos Materiais Cerâmicos

Segundo a ABCERAM, a definição de cerâmica engloba todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico a temperaturas elevadas. Algumas das classes mais importantes são: cerâmica vermelha, cerâmica branca e os materiais refratários (ABCERAM, 2016).

II.3.1 – Cerâmica Vermelha

Em destaque, sua principal aplicação se dá através da fabricação dos produtos de cerâmica vermelha, que apresentam em sua constituição os argilominerais ilita, de camadas mistas ilita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, com pequena fração de montmorilonita e compostos de ferro, podendo conter ainda gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (ABCERAM, 2016; SANTOS, 1989).

A cerâmica vermelha é um produto cerâmico estrutural usado em utensílios domésticos e na construção civil, como tijolos, blocos, telhas e tubos cerâmicos. Possui em sua composição óxidos de ferro, que lhe conferem a coloração avermelhada característica, resultante da oxidação desses compostos ou de sua liberação durante a queima. Usualmente, esses materiais são preparados com argilas sedimentares mais comuns e argilas plásticas, que são pouco dispendiosas, com grande quantidade de impurezas na forma de óxidos de metais alcalinos, que atuam como fundentes durante a queima (ABCERAM, 2016).

II.3.2 – Cerâmica Branca

As argilas para cerâmica branca são argilas cauliníticas, semelhantes às empregadas na indústria de refratários; são materiais de cor de queima clara, possuindo corpo branco ou acinzentado, com aspecto denso e, em geral, recobertos por uma camada vítrea incolor. A queima clara se dá pela baixa concentração de óxidos corantes, como o óxido férrico (MOTTA

et al., 2004). As cerâmicas brancas são utilizadas na produção de louças sanitária e de mesa, tijolos brancos, peças de revestimentos, porcelana, cerâmica artística, cerâmica técnica, utilizada em diversas áreas, tais como: química, elétrica, mecânica e térmica, que se diferenciam pela composição e o tipo de fundentes empregados. Para a produção de cerâmica branca, são utilizadas as argilas *ball-clay* e caulins e outras matérias-primas, como quartzo e fundentes (como feldspato, carbonatos e óxidos) (ABCERAM, 2016).

II.3.3 – Materiais Refratários

Os materiais refratários são uma diversidade de produtos que têm como finalidade suportar temperaturas muito elevadas sem se fundir ou decompor, bem como a efeitos mecânicos, químicos e físicos, nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, além de serem capazes de permanecer não-reativos em ambientes com condições severas. Para suportar tais condições, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas (ABCERAM, 2016; CALLISTER, 2008).

A composição mineralógica das matérias-primas e sua pureza são determinantes para obtenção de material cerâmico com bom desempenho. Segundo RAAD (2008), as principais matérias-primas dos refratários são: alumina, magnesita, forsterita, dolomita, compostos sílico-aluminosos, cromita, zirconita, zircônia, entre outros.

Estes materiais são utilizados na confecção de fornos, panelas e altos-fornos e chaminés de indústrias siderúrgicas, de cimento e vidro, além de geração de energia (SHREVE, 1980).

II.4 – Processo Produtivo

II.4.1 – Matérias-primas

Na fabricação de materiais cerâmicos são empregadas, basicamente, dois tipos de matérias-primas: plásticas e não plásticas. A matéria-prima plástica mais utilizada é argila, sendo o principal componente (MOTTA *et al.*, 2002). As propriedades tecnológicas das argilas e suas características, como granulometria, plasticidade e composição mineralógica, dentre outros fatores, determinam a qualidade das peças a serem fabricadas. (MORAIS & SPOSTO, 2006).

As matérias-primas plásticas conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como trabalhabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, como estrutura e cor. Já as matérias-primas não plásticas atuam nas fases de conformação, quando há a necessidade de adequação na plasticidade do material; na secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem; e na fase do processamento térmico, quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, deformações e a sinterização (MOTTA *et al.*, 2002). As matérias-primas não-plásticas utilizadas na produção de cerâmicos são: feldspato, chamote (argila calcinada na forma de resíduo), areia (quartzo), filito, e resíduos de mineração (NORTON *et al.*, 2013).

Como grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica tradicional é natural, encontrando-se em depósitos sedimentares espalhados na crosta terrestre, é necessário realizar o seu beneficiamento após a mineração; isto é, desagregá-los ou moer-los, classificando-os de acordo com sua granulometria e muitas vezes também purificando-os. O processo de fabricação propriamente dito tem início somente após essas operações. As matérias-primas sintéticas geralmente são fornecidas prontas para uso, necessitando apenas, em alguns casos, de um ajuste de granulometria (ABCERAM, 2016).

II.4.2 – Produção de Cerâmica Vermelha

A produção das peças cerâmicas é realizada em várias etapas, as quais abrangem desde a extração da argila até a produção do produto final como peça cerâmica, através de transformações físicas e químicas.

O processo de fabricação de produtos cerâmicos possui várias etapas de processamento, como: o pré-preparo da matéria-prima, preparação, conformação, secagem, queima e, por fim, a inspeção, estocagem e expedição dos produtos acabados. A Figura 5 ilustra o fluxograma do processo produtivo da cerâmica vermelha (ABCERAM, 2016).

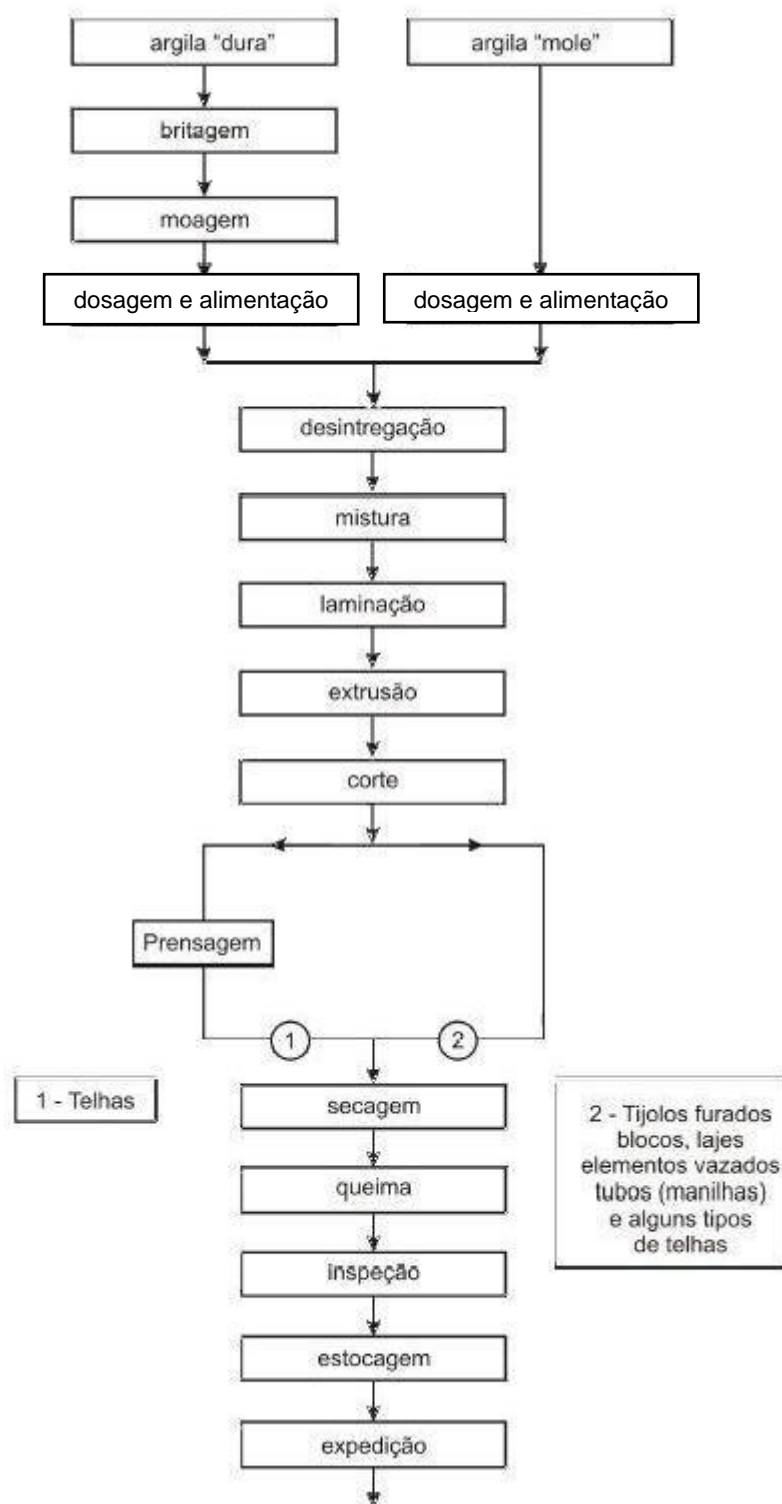


Figura 5: Fluxograma do processo produtivo da cerâmica vermelha, desde o pré-preparo da matéria-prima até a expedição do produto acabado (ABCERAM, 2016).

Extração de Matéria-prima

Inicialmente, é feito um estudo das características geológicas de uma jazida de argila para a exploração, que indicará quais os produtos que podem ser fabricados a partir das matérias-primas extraídas. Com isso, podem-se estabelecer misturas com outras argilas ou materiais e, posteriormente, determinar quais os equipamentos e processos que deverão ser implantados para o produto pretendido (SOUTO, 2009).

Os produtos de cerâmica vermelha têm como matéria-prima principal as argilas sedimentares comuns, que são transportadas e armazenadas na unidade fabril. A maioria das extrações no Brasil são realizadas a céu aberto utilizando máquinas retroescavadeiras ou de maneira rudimentar, com o uso de pás. Quando o material possui certa dureza, são empregados explosivos e tratores-esteiras para transportar e carregar os caminhões (SOUTO, 2009).

Para a utilização das argilas em processos industriais, é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, estabelecendo quais as formulações e condições de processamento são mais adequadas para se obter produtos com as propriedades finais desejadas. Os diferentes tipos de massas são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças; deve-se seguir, portanto, com rigor as formulações de massas previamente estabelecidas (ABCERAM, 2016; SOUTO, 2009).

Estocagem

A matéria-prima extraída deverá ser depositada/armazenada em local que não interfira na etapa de extração, bem como não elevar o custo operacional. A estocagem dos montes de argilas é feita a céu aberto, com camadas podendo atingir vários metros de altura e cujas espessuras e alternâncias variam de acordo com as características da mistura final (SOARES, 2009).

Posteriormente, ocorre a exposição da matéria-prima às intempéries (sol, chuva etc.), no processo conhecido como sazonalidade. Assim, os blocos de argilas depositados adquirem propriedades melhoradas, como maior plasticidade e trabalhabilidade e menor tensão devido ao alívio nos produtos conformados. Adicionalmente, a argila armazenada é acrescida de água, que atua na homogeneização do teor de umidade das pilhas de argila, minimizando a variabilidade de composição. Deste modo, diferenças significativas nas composições químicas das argilas após a extração serão reduzidas, já que serão distribuídas ao longo de toda a pilha. Também ocorre lavagem dos sais solúveis e oxidação da matéria orgânica (GAIDZINSKI, 2006; ZADONADI & IOSHIMOTO, 1994).

Desagregação

Após o período de sazonalidade, a argila é transportada para o caixão alimentador, que dosa a quantidade de argila que é transportada através de esteiras para os desintegradores ou laminadores, onde os torrões de argilas são desagregados (SOUTO, 2009).

A moagem, ou britagem, é o método utilizado para reduzir a granulometria e aumentar a área superficial da argila dura extraída, transformando-a em pó. Para esta operação de cominuição e homogeneização das matérias-primas são utilizados moinhos de martelos e moinhos perpendiculares (OLIVEIRA & HOTZA, 2015; ABCERAM, 2016). No caso das argilas moles, não há necessidade de realização da etapa de moagem, sendo realizado apenas um processo para desagregação (COELHO *et al.*, 2007; SANTOS, 1989).

Dosagem

A etapa de dosagem consiste em abastecer o processo produtivo com as matérias-primas, que farão parte da composição de uma massa formulada, respeitando-se as devidas proporções. Isto é basicamente feito por volume ou massa de material. Utilizam-se sistemas com acionamentos mecânicos tradicionais ou sistemas mais sofisticados, que empregam caixas de pesagem dotadas de células de carga deformáveis (MÁS, 2002; OLIVEIRA & HOTZA, 2015).

A massa cerâmica corresponde a uma mistura de matérias-primas de proporções conhecidas, preparadas para a fabricação do produto cerâmico. As massas cerâmicas tradicionais são denominadas de acordo com características particulares, tais como cor, textura e conformação (CORREIA *et al.*, 2004; NORTON *et al.*, 2013).

No caso da produção de cerâmica vermelha, utilizam-se como matéria-prima dois ou mais tipos de argilas com características diferentes em sua composição, sendo raramente empregada apenas uma única argila como matéria-prima (ABCERAM, 2016).

Conformação

A conformação é a etapa do processo que dá forma à peça e vem após a preparação da massa (MORAIS & SPOSTO, 2006). Há pelo menos quatro métodos para conformação de materiais cerâmicos: tornearia, colagem, extrusão e prensagem. A escolha do método vai depender das condições de trabalho das massas, do tamanho das peças, das dificuldades de fabricação, das tolerâncias especificadas, do fator econômico, entre outros. No caso da

conformação de produtos de cerâmica vermelha para a construção civil, os métodos mais comumente utilizados são por extrusão e prensagem (ABCERAM, 2016).

A extrusão é o método mais utilizado na indústria de cerâmica vermelha, por ser mais econômico que os demais métodos. Nesse processo, a massa plástica e pastosa passa por uma extrusora, onde é empurrada através do motor que impulsiona mecanicamente um eixo, dando forma às peças ou barras com seção constante (SOUTO, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2003).

Ressalta-se que a primeira condição para atingir bons resultados na extrusão de produtos cerâmicos é ter uma massa para extrusão que apresente as menores variações possíveis em termos de composição, grau de moagem e teor de umidade. A composição das argilas e, conseqüentemente, da massa cerâmica vermelha determina de forma parcial a plasticidade de trabalho do material. De forma genérica, a maioria das massas para extrusão de cerâmicas vermelhas é constituída fundamentalmente por duas argilas, uma muito plástica (ilítica ou ilitico-montmorilonítica) e por outra pouco plástica (normalmente muito siliciosa) (ABCERAM, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2003).

Já a prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas: o preenchimento da cavidade do molde, a compactação da massa e a extração da peça. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBERO, 2000).

O objetivo da conformação por prensagem é se obter, no estado verde ou cru, a maior densificação possível dos materiais compactos obtidos através da redução do volume e da quantidade de poros (OLIVEIRA & HOTZA, 2015). Segundo ALBERO (2000), essa compactação se dá através dos três mecanismos: 1) deslocamento e reordenação dos grãos com respectiva redução do volume ocupado pelos poros intergranulares; 2) redução dos espaços intergranulares por deformação plástica; e 3) deslizamento e reorganização das partículas objetivando melhor acomodação e densificação.

O material a ser moldado pode ser prensado de duas formas: prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação da massa se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Enquanto a segunda é utilizada na fabricação de

peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras, onde compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado (ALBERO, 2000).

A compactação pode ser feita em baixa pressão, onde os grãos conseguem fluir e se arranjar no interior das cavidades da matriz. O aumento da pressão gera a deformação plástica dos grãos, diminuindo a porosidade intergranular do corpo; esta deformação, porém, ocorre somente sobre pressões extremamente elevadas (ALBERO, 2000).

Em relação à produção de peças que possuem seções menores em relação ao seu comprimento, exerce-se a pressão somente sobre a face maior com o intuito de facilitar a extração da peça pressurizada (ALBERO, 2000).

Após a conformação, as peças passam pela etapa de corte, que pode ser tanto manual quanto automática. Esta é a operação que dimensiona e padroniza o comprimento da peça de acordo com o modelo que está sendo seguido (ABCERAM, 2016; MAIA, 2012).

Secagem

A secagem é a etapa do processo produtivo onde ocorre a eliminação da umidade residual dos produtos provenientes da etapa de prensagem e da água utilizada durante a produção das peças de cerâmica, com teor em torno de 16 e 26% dependendo das matérias-primas utilizadas (ABCERAM, 2016; MÁZ, 2002). Essa operação pode ser realizada por meio de secadores verticais ou horizontais, para onde as placas cerâmicas, são transportadas logo depois de prensadas, através de rolos móveis (OLIVEIRA & HOTZA, 2015).

Argilas muito plásticas requerem muita água para conformação, implicando em uma retração de secagem elevada. Porém, para que não ocorram defeitos, a remoção da água residual deve ser feita de maneira lenta e controlada (CALLISTER, 2008; SOARES *et al.*, 2004).

Existem vários métodos de secagem, cujo mais comum na produção artesanal é a secagem natural em ambientes abertos, na presença do sol (OLIVEIRA & HOTZA, 2015). Em processos industriais, em que a demanda de produção é muito alta, são utilizadas câmaras secadoras, onde são controlados os parâmetros de umidade do ar, calor etc. Nestas câmaras, a secagem é feita pela introdução de ar quente pela parte inferior das paredes laterais ou pelas soleiras, com temperaturas em torno de 100 a 150 °C. O ar saturado de umidade geralmente sai

pela abóbada ou pela parte superior das paredes laterais, do lado oposto ao de entrada (ZADONADI & IOSHIMOTO, 1994).

À medida que a peça é seca, o aumento de temperatura favorece a migração capilar da água das intercamadas das argilas e dos poros da peça até a superfície, onde ocorre a sua evaporação – perceptível pela redução do volume da peça e maior resistência mecânica adquirida (CALLISTER, 2008).

A água das intercamadas é a primeira a ser eliminada pois encontra-se livre entre as partículas de argila e permite a aproximação completa das peças através da retração. A água dos poros ainda permanece nos interstícios das partículas e sua eliminação não provoca variação dimensional na peça cerâmica, uma vez que a aproximação das camadas de partículas já atingiu seu limite (VAN VLACK, 1973). A Figura 6 ilustra o processo de secagem descrito.

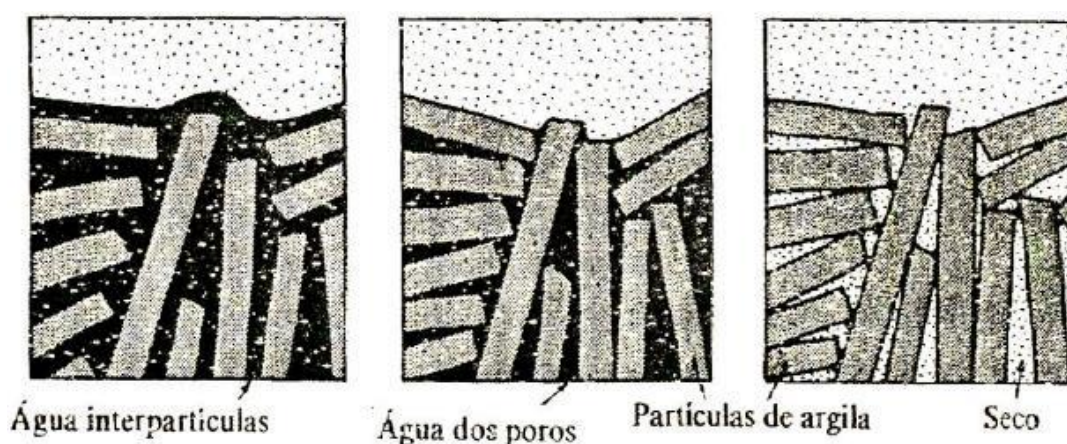


Figura 6: Representação das etapas de secagem da argila conformada, onde são representadas as águas presentes na estrutura do material (adaptada de VAN VLACK, 1973).

Após a secagem, o produto deve ter resistência mecânica suficiente para possibilitar a manipulação que o acabamento e o transporte até a queima do corpo cerâmico exigem (CALLISTER, 2008; OLIVEIRA & HOTZA, 2015).

Queima

A última etapa do processo de fabricação da cerâmica é a queima. Este processo tem como objetivo criar condições para que ocorram as transformações físicas e químicas na estrutura que compõe a cerâmica, de modo a se obter um produto final com as propriedades tecnológicas requeridas (KINGERY *et al.*, 1976). De acordo com Callister (2008), na etapa de

queima, a massa específica é aumentada ainda mais com uma consequente diminuição na porosidade, além da melhora na resistência mecânica. Além disso, ocorre o desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos.

A queima ou sinterização consiste em aquecer as peças secas a um gradiente de temperaturas máximas que variam entre 950 e 1150 °C, com tempos de queima variando em horas ou até dias. Ressalta-se que a melhor temperatura de queima é definida pela tipologia das matérias-primas empregadas. É necessário que o material tenha um tempo mínimo de permanência em temperatura máxima durante este processo, sendo resfriado até temperatura ambiente após seu término. Além disso, a distribuição de calor dentro do forno, que ocorre através da passagem de gases quentes pelas peças empilhadas, deve ocorrer de forma mais homogênea possível; quando o empilhamento é feito corretamente, essa distribuição é melhorada (CALLISTER, 2008; MÁ, 2005).

Este ciclo, no caso da cerâmica vermelha tradicional, acontece em um período de dois a três dias para uma grande parcela das indústrias. A peça crua, quando colocada em forno, sofre os efeitos do aquecimento, durante o qual ocorrem alguns fenômenos que exigem cuidados (CALLISTER, 2008; MÁ, 2005).

As três etapas do processo de queima citadas anteriormente, pré-sinterização, sinterização e resfriamento, (REED, 1995; ABCERAM, 2016), são regidas fundamentalmente por 4 fenômenos: consolidação; densificação; crescimento ou decréscimo de alguns grãos, ou desaparecimento de outros; e reações físico-químicas no material granular e no material consolidado (BOCH & NIÈPCE, 2007).

As transformações químicas e físicas provocadas pelo aquecimento são enumeradas nas seguintes etapas (ABCERAM, 2016; MÁ, 2005):

- 100 °C: eliminação da água livre não removida totalmente na secagem. O forno atua como secador, removendo as moléculas de água que permaneceram na massa;
- Aproximadamente 200 °C: elimina-se a água coloidal, que permanece intercalada entre pequenas partículas de argila;
- De 350 °C a 650 °C: combustão das substâncias orgânicas contidas na argila, dissociação de compostos sulfurosos e liberação, na forma de vapor, da água de constituição das argilas, que são as águas quimicamente combinadas na caulinita;

- De 450 °C a 650 °C: decomposição dos minerais da argila, contendo sílica e alumina, e liberação de água de constituição.
- Aproximadamente 570 °C: rápida transformação alotrópica do quartzo- α para quartzo- β ; ocorrendo uma expressiva expansão (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre retração);
- De 700 a 900 °C: início da fusão dos álcalis e óxido de ferro;
- Acima de 700 °C: reações químicas da sílica com a alumina, formando sílico-aluminatos complexos que dão ao corpo cerâmico suas características de dureza, estabilidade, resistência física e química;
- De 500 °C a 950 °C: decomposição de carbonatos, com liberação de CO₂. Primeiramente ocorre a dissociação do carbonato de magnésio e, em temperaturas mais elevadas, cerca de 800 °C, ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante.
- Por volta de 900 e 950 °C: inicia-se a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Então, em uma variação de temperatura muito curta, ocorre um aumento rápido de retração.
- Acima de 1000 °C:
 1. Os sílico-aluminatos que estão em forma vítrea começam amolecer, assimilando as partículas menores e menos fundentes, dando ao corpo maior dureza, compatibilidade e impermeabilidade;
 2. Para a cerâmica vermelha, o material começa a se retrair e dispensar a alimentação de combustível. O material continua a se retrair e a fornecer calor ao ambiente do forno;
 3. Ocorre a reorganização dos cristais formando nova estrutura cristalina. Pode-se observar um aumento de resistência mecânica. A diminuição da absorção de água evidencia o fechamento dos poros com mais ligações vítreas;

O resfriamento da peça deve ocorrer de forma lenta na faixa de temperatura entre 600 e 560 °C, pois neste intervalo ocorre a transformação alotrópica do quartzo- β para o quartzo- α e,

portanto, a peça que apresenta grande conteúdo de sílica tende a apresentar baixa resistência ao choque térmico, não podendo sofrer variações bruscas de temperatura.

O processo de sinterização é a etapa na qual ocorrem transformações físicas e químicas que definem as propriedades finais do material. Estas reações, que dependem da composição química e mineralógica da matéria-prima utilizada, auxiliam o desenvolvimento de fases estáveis associadas com a temperatura durante o tratamento térmico. Ocorre, então, a modificação da estrutura cristalina do material através da aglutinação partículas sólidas numa temperatura inferior à temperatura de fusão do material cerâmico (MÁS, 2005; REED, 1995). A Figura 7 esquematiza um material sinterizado, onde os grãos estão aglutinados.

Essa aglutinação ocorre devido ao decréscimo da energia livre total do sistema associada à energia superficial. A elevada energia de superfície associada a cada uma das partículas iniciais é substituída por uma energia menor, correspondente às superfícies limites de cada grão sinterizado. O decréscimo dessa energia é considerado como a força motriz do processo (SILVA *et al.*, 1998).

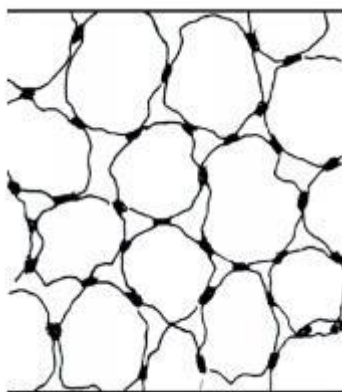


Figura 7: Esquematização de material sinterizado (MÁS, 2005).

Ao final, são obtidos materiais com características específicas, tais como brilho, cor, porosidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, altas temperaturas, água, ataques químicos dentre outros (MÁS, 2005, ABCERAM, 2016).

Acabamento

Finalmente, o produto pós-queima é submetido ao acabamento, procedimento que pode incluir inspeção, polimento, aparamento e corte das peças (OLIVEIRA, 2006), para seguirem para o transporte e consumo final. Entretanto, a maioria dos produtos cerâmicos é retirada dos fornos, inspecionada e remetida ao consumo (ABCERAM, 2016). Isto se deve ao fato de que

grande parte dos produtos cerâmicos tem uso nas indústrias de construção civil, e os produtos de cerâmica vermelha em especial, como telhas, blocos estruturais, lajotas e manilhas, que são utilizados em grande escala, não necessitam deste tratamento posterior à inspeção. Na Figura 8, são apresentados, na forma de gráfico, os dados da produção de cerâmicas vermelhas e de revestimento, comparando com dados dos outros produtos de maior consumo: cerâmica branca e louça e louça e refratários.

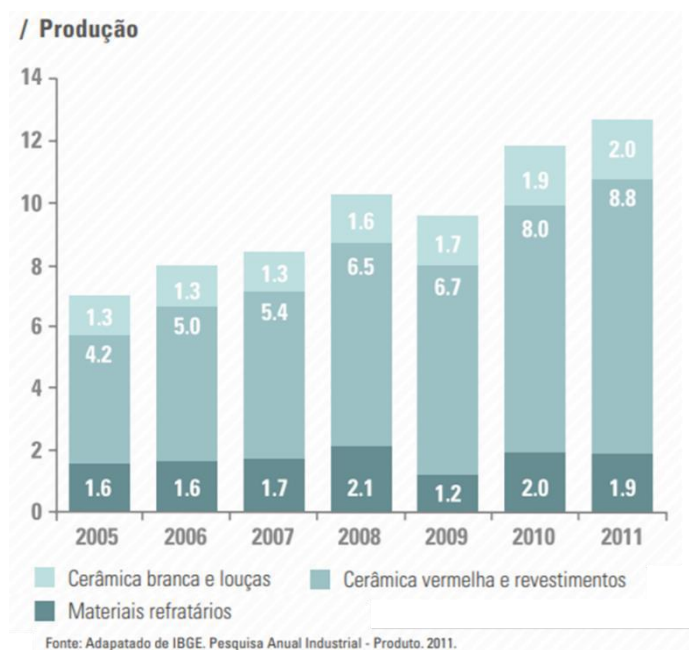


Figura 8: Gráfico da produção de materiais cerâmicos de 2005 a 2011 (adaptado de SEBRAE. Boletim de Inteligência – dezembro/2015).

II.5 – Geração de Resíduos & Reaproveitamento

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. No hemisfério norte, a reciclagem é tratada como um mercado altamente rentável. No Brasil, há diversas pesquisas científicas com foco na reciclagem de resíduos sólidos, com resultados relevantes. Destacam-se também as três principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais e urbanos: o esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis; o crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública, ocupam o espaço e degradam os recursos naturais; e a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo (MENEZES *et al.*, 2002).

Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em 2018, o Brasil gerou cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos

sólidos, sendo 40,5% dispostos inadequadamente em aterros controlados ou lixões (IPEA, 2020).

Frente a esse cenário, destaca-se a Lei 12.305/10 que, segundo o Ministério do Meio Ambiente, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a qual contém instrumentos importantes para permitir o avanço necessário ao país no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos.

O aproveitamento de resíduos como matéria-prima para produtos cerâmicos tem efeitos positivos em suas propriedades, ainda que exista possibilidade de apresentar um desempenho piorado em determinados aspectos. Os resíduos, de diferentes composições, influenciam em todas as fases principais do processo produtivo (moldagem, secagem e queima) e isso repercute nas propriedades dos produtos acabados, tais como, retração, porosidade, absorção de água e resistência mecânica (MACEDO, 1996).

A indústria de materiais cerâmicos é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos. Isso ocorre devido ao seu grande volume de produção e às características das matérias-primas e do processo produtivo, que possibilitam o consumo de grandes quantidades de rejeitos e faz da indústria cerâmica uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Desta forma, a reutilização de resíduos provenientes de setores industriais diversos como matéria-prima cerâmica têm sido objeto de pesquisas que buscam soluções que englobam simultaneamente vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e o impacto econômico e ambiental da reciclagem (MENEZES *et al.*, 2002).

Segundo MENEZES *et al.* (2002), há uma classificação para grupos de resíduos sólidos utilizados na produção de materiais cerâmicos: resíduos combustíveis, resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade. Os resíduos combustíveis contêm elevado teor de substâncias orgânicas e lhes conferem alto poder calorífico. Esta categoria inclui os resíduos das estações de tratamento de rejeitos urbanos, resíduos da exploração de carvão, resíduos da indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino do petróleo e da indústria do papel e madeira.

Já os resíduos fundentes têm como característica produzir diminuição na temperatura de maturação do corpo cerâmico, possibilitando a redução do consumo energético graças às novas características da massa cerâmica. Esses resíduos são, geralmente, provenientes da lama

de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica, e têm uma composição sílico-aluminosa.

Por fim, os resíduos redutores de plasticidade caracterizam-se por serem materiais friáveis que, quando adicionados às massas, provocam redução de sua plasticidade. Em geral, eles são provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento mineral.

De acordo com a literatura, diversas pesquisas vêm sendo realizadas objetivando alinhar a reciclagem e reaproveitamento de resíduos sólidos ao setor cerâmico. Citam-se:

- OLIVEIRA & HOLANDA (2014) estudaram a reciclagem do resíduo sólido de siderurgia para fabricação de produtos de cerâmica vermelha para construção civil. A avaliação do impacto ambiental utilizada neste trabalho indicou que a preparação de corpos cerâmicos contendo resíduo sólido de siderurgia não oferece nenhum risco direto ao meio ambiente, sendo possível sua utilização;
- GOMES (2016) avaliou a utilização de cinza de serragem de madeira na produção de piso cerâmico vitrificado. Os resultados mostram uma eficácia na substituição parcial ou total de quartzo na formulação das massas cerâmicas;
- COLLATTO & BERGMANN (2009) estudaram e caracterizaram os materiais cerâmicos produzidos a partir de diferentes concentrações de resíduo de celulose provenientes da indústria de papel. Obtiveram-se como resultados um material com maior densificação e resistência mecânica melhorada tanto antes quanto após a queima;
- MORAIS *et al.* (2001) avaliaram as propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos queimados de indústrias cerâmicas e concluíram que com o aumento nas propriedades do produto acabado torna-se viável a utilização desse resíduo no processo de fabricação;
- CAVALCANTE (2003) estudou a utilização de resíduos cerâmicos da indústria de louça sanitária para produção de massas para grés porcelanato. Nesse trabalho, as massas propostas (20 – 42,5% de resíduo) demonstraram propriedades bastante aceitáveis frente a ensaios de módulo de ruptura à flexão, absorção de água e retração linear para a produção de revestimentos cerâmicos. Além disso, apresentaram bons padrões de tonalidades e coloração;

- SILVA *et al.* (1999) analisaram viabilidade de utilização de cinzas volantes, oriundas da queima de carvão em usinas termelétricas, em massas cerâmicas. Os testes realizados comprovaram que as formulações definidas são adequadas para confecção de pequenas peças e ladrilhos cerâmicos.

Porém, o termo “resíduo” não se limita somente ao rejeito incorporado às peças durante a sua fabricação, como também se refere ao descarte de materiais cerâmicos. Segundo a Resolução CONAMA no. 307, de 2002, resíduos cerâmicos são classificados como RCD (resíduos de construção e demolição) de classe A, podendo ser reutilizados ou reciclados nas atividades da indústria de construção civil, onde o material cerâmico que forma o RCD pode ter origem nas peças mal conformadas ou nos descartes de reformas ou demolições (MORAIS, 2006). No primeiro caso, a baixa qualidade das matérias-primas utilizadas ou descontrole de algum parâmetro do processo podem afetar a qualidade final das peças produzidas, gerando itens defeituosos que não serão aprovados para comercialização. Já no segundo caso, o descarte pode ser originado do manejo errado das peças, tanto na estocagem, no transporte ou durante as etapas de construção de imóveis, como também na demolição (KARPINSKI *et al.*, 2009).

Karpinski (2009) cita um levantamento de composição realizado para o RCD de cinco diferentes cidades brasileiras, chegando a composições que variaram de 12 a 38% de resíduos cerâmicos. Com isso, estudos realizados propõe a incorporação do resíduo cerâmico em diferentes materiais, como na produção do concreto, substituindo parcialmente o cimento (BRUNE, 2017; SALES & ALFERES FILHO, 2014), ou na fabricação de tijolos cerâmicos (REIS, 2007). O reaproveitamento deste resíduo pode contribuir para a redução do consumo de recursos naturais e energéticos, e, por consequência, também na redução de gastos (SALES & ALFERES FILHO, 2014).

II.6 – Impactos Ambientais

A indústria da construção civil é uma das mais importantes no Brasil, e produtos de cerâmica vermelha tem uma grande participação nela, conforme mostrado na Figura 8. Segundo dados da ANICER, estima-se a existência de mais de 7400 indústrias cerâmicas e olarias voltadas para a produção de itens destinados à construção civil espalhadas por todo o Brasil, em sua maioria de micro, pequeno e médio portes, gerando cerca de 300 mil empregos diretos e 900 mil indiretos. As Figuras 9 e 10 mostram a localização de algumas destas unidades, mais

concentradas no eixo Sul-Sudeste, e a localização das áreas com maiores depósitos de argila no território nacional, respectivamente.

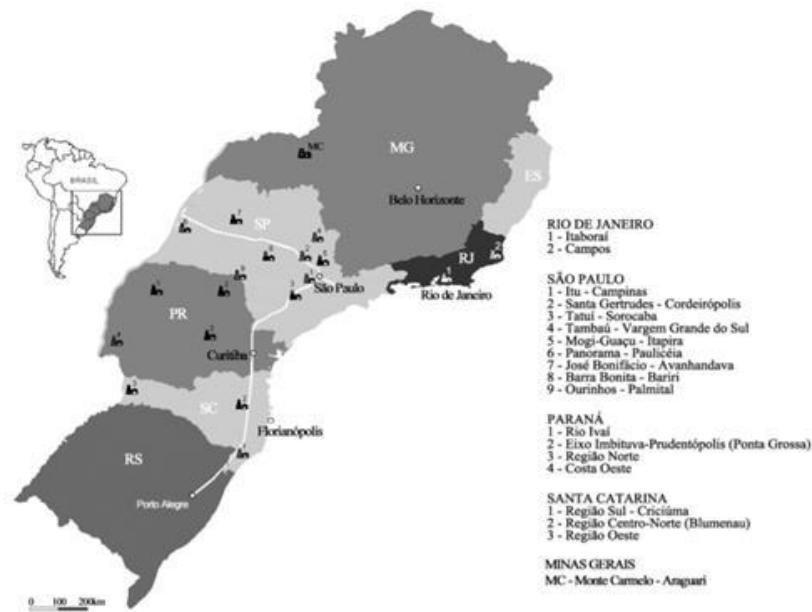


Figura 9: Principais polos de cerâmica vermelha nos estados do Sul/Sudeste brasileiro (adaptado de MOTTA *et al.*, 2001).



Figura 10: Distribuição das principais bacias sedimentares brasileiras portadoras de depósitos de argila para uso em cerâmica vermelha (adaptado de MOTTA *et al.*, 2004).

Dados do anuário estatístico de produção de não metálicos do Ministério das Minas e Energia (MME) de 2018 estimam uma produção de cerca de 63,3 bilhões de peças cerâmicas no Brasil, demandando cerca de 140 Mt de argila vermelha.

Segundo a Resolução CONAMA nº 1, de 23 de janeiro de 1986, impacto ambiental é definido como “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: I – a saúde, a segurança e o bem-estar da população; II – as atividades sociais e econômicas; III – a biota; IV – as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; V – a qualidade dos recursos ambientais.” Assim, embora sejam citados separadamente em alguns casos, impactos de natureza social e econômica também são contemplados na classificação de impacto ambiental.

O processo de fabricação das peças cerâmicas de argila vermelha, descrito anteriormente, pode ser simplificado em uma classificação de três etapas, sendo elas: extração da matéria-prima; produção das peças; e destino final, englobando também a geração de resíduos de reforma e demolição. Cada uma das etapas gera impactos ambientais, como o alto consumo de recursos naturais, a modificação da paisagem, e a geração de resíduos e poluentes atmosféricos. Com isso, embora esta produção seja necessária para o avanço das atividades e ocupação humanas, ela também é uma das principais responsáveis pela queda da qualidade de vida (PINTO, 2005; KARPINSKI *et al*, 2009; BRUNE, 2017).

Extração da matéria-prima

Na exploração da argila predominam empreendimentos de pequeno porte, com escala de produção variando de 1.000 a 20.000 t/mês. Com isso, ela é algumas vezes conduzida sem o planejamento adequado, resultando em um procedimento realizado de forma precária e que não fornece as informações necessárias para que a atividade seja executada de forma mais vantajosa (CABRAL JUNIOR *et al*, 2005; HEIDER, 2014). Esta condução inadequada acarreta em deficiências na qualidade das matérias-primas, o que prejudica a competitividade da cadeia produtiva, porém é incentivada pela falta de investimentos em tecnologias e formas de gerenciamento mais modernas, aprimorando o sistema produtivo. Por se tratar de um tipo de atividade mais simples, a informalidade e falta de comprometimento com a legislação mineral e ambiental é frequente e, em certos casos, criminosa, ocupando regiões onde existe risco tanto

no controle e na recuperação ambiental das áreas mineradas, quanto no próprio abastecimento das cerâmicas (CABRAL JUNIOR *et al*, 2005).

Inicialmente, ocorre a remoção da cobertura vegetal que ocupa a área a ser explorada, que é posteriormente utilizada como lenha nas demais etapas do processo, e a retirada da camada superficial de solo, sem interesse comercial para esta atividade. O primeiro problema está no desmatamento realizado, com o corte da vegetação nativa muitas vezes ocorrendo de forma irregular. A fauna e flora presentes na região são impactadas nesta atividade, modificando a paisagem e deixando o solo exposto às intempéries climáticas, resultando em desmoronamentos de terra e a formação de processos erosivos. Ocorre também a abertura de cavas no caso de depósitos de maior profundidade, que propiciam o acúmulo de água, formando lagos, e o carreamento de material proveniente delas para corpos hídricos próximos (SCALCO e FERREIRA, 2013; PRADO FILHO, 2014).

Os lençóis freáticos também ficam expostos, tornando-se mais vulneráveis à contaminação por óleos ou materiais afins originados de vazamentos dos equipamentos e veículos utilizados (PRADO FILHO, 2014). O uso destas máquinas, tanto para a remoção da camada vegetal como para a extração em si da argila, também é responsável pela emissão de poluentes atmosféricos da queima de combustíveis, que contribuem para a má qualidade do ar e para o aquecimento global. Também há o consumo de combustível por veículos para transporte da argila até os pólos cerâmicos, que pode ser minimizada pela proximidade deles aos depósitos de argila; por fins econômicos, as unidades produtivas costumavam ser instaladas próximas às áreas de mineração, reduzindo o gasto produtivo. Esta prática vem perdendo espaço ao longo do tempo pois, embora tenha a vantagem de reduzir gastos no transporte da argila, ela aumenta os gastos de transporte das peças produzidas até os centros de distribuição, que precisam de maior cuidado devido à sua fragilidade (KARPINSKI *et al*, 2009; SGM, 2018).

Há também o emprego de mão-de-obra pouco qualificada nas atividades, por vezes explorada, e a criação de comunidades ao redor dos locais de exploração de unidades fabris para moradia dos trabalhadores. A utilização de serviço irregular (por exemplo, de operários menores de idade) combinada às más condições de segurança existentes, como a não distribuição de EPIs e utilização de produtos tóxicos, criam uma situação de vulnerabilidade para os empregados, tanto social quanto econômica (PRADO FILHO, 2014). Estas situações podem se tornar ainda mais complicadas, como quando o minério e seu capeamento estão compactados, impossibilitando sua escavação direta e tornando necessária a utilização de

explosivos em operações de desmonte, visando fragmentar o material para extração (CABRAL JUNIOR *et al*, 2005; SGM, 2018).

Produção das peças

Antes de iniciar a etapa de produção das peças, é necessário realizar o preparo da matéria-prima. Os passos que constituem este preparo são: estocagem, sazonalidade e desagregação da argila. Neles, o material precisa de espaço para acondicionamento e uso de maquinário para desagregação e redução de sua granulometria, fazendo com que os impactos ambientais relacionados sejam voltados para a criação de uma área à céu aberto, desmatando o espaço a ser ocupado, e a emissão de poluentes atmosféricos pela queima do combustível utilizado pelos equipamentos.

Com a argila pronta para uso, inicia-se a etapa de produção das peças, que consiste na conformação, secagem e queima das mesmas, sendo a etapa com maior consumo energético do processo produtivo. Este consumo torna-se necessário para a realização das transformações físico-químicas de obtenção do produto final, onde as principais fontes de energia empregadas são a energia térmica e a elétrica (MEDEIROS, 2006).

No caso da indústria brasileira de cerâmica vermelha, a lenha ainda é um combustível tradicionalmente utilizado, correspondendo a cerca de 52% das fontes energéticas, segundo dados da SGM (2018). Alguns dos problemas vinculados a esta utilização são o fato da maioria das empresas não possuir áreas de reflorestamento, o que permitiria a utilização de madeiras como o eucalipto, por exemplo, e da legislação ambiental brasileira não permitir o corte de matas nativas para utilização como lenha, gerando desmatamento da área explorada. Além desta prática ser ilegal, a queima da lenha gera uma grande quantidade de CO₂, que é liberado na atmosfera e contribui para o agravamento do efeito estufa (MEDEIROS, 2006; SCALCO e FERREIRA, 2013; PRADO FILHO, 2014).

Modificações para possibilitar a troca do combustível sólido para combustíveis líquidos ou gasosos são possíveis, embora não compatíveis com os fornos atualmente utilizados pelo setor, originalmente projetados para a queima de lenha. Devido a isso, novas alternativas energéticas compatíveis com os fornos são testadas e endereçam parcialmente a questão, oferecendo alternativas ao desmatamento e reduzindo a emissão de CO₂. Medeiros (2006) cita o estudo e o desenvolvimento de pesquisas com possíveis fontes energéticas substitutas à lenha presentes na região Centro-Oeste, avaliadas economicamente e em função da distância e da

demanda; alguns exemplos são a serragem ou rejeito de madeira de madeiras da região, além de palha de arroz ou bagaço de cana. Porém, mesmo reduzindo a contribuição para a poluição atmosférica, a mesma não é eliminada.

Devido a esta intensa emissão de poluentes, as áreas próximas experimentam uma piora na qualidade do ar proveniente da fumaça que é liberada livremente com a queima das peças cerâmicas. Além disso, ainda nesta etapa é observada a utilização de mão-de-obra desqualificada e de baixo nível de instrução, tanto para emprego nas atividades produtivas quanto na obtenção de material combustível; em ambos os “setores”, a disponibilização de EPIs é essencial, porém pouco comum, cujo uso pode prevenir acidentes graves (SGM, 2018).

Destino final

Durante o processo produtivo, problemas referentes à qualidade da matéria prima e tecnologia utilizadas, ao controle de qualidade realizado durante a fabricação, inclusive em fatores como o modo de prensagem e a umidade da argila, entre outros, podem resultar em peças de baixa qualidade, não-conformes com o padrão de qualidade exigido pela indústria (JUNIOR e OLIVEIRA, 2021). Estas peças, dadas como perdidas, muitas vezes são descartadas pois, de forma geral, as indústrias não consideram viável moê-las para reutilização no processo, já que o gasto para a moagem destas peças não seria economicamente viável frente ao baixo custo da argila (SILVA, 2007). Além destes, o descarte pode ocorrer também com peças conformes, mas que sofreram danos na etapa de estocagem, transporte ou manuseio, tornando-as inutilizáveis, e com materiais cerâmicos originados da demolição ou reforma de imóveis.

O descarte irregular destes materiais também gera impactos ambientais através da danificação da paisagem do local e compromete a circulação de pedestres e veículos, gerando uma ameaça à segurança dos que por ali circulam (MORAIS, 2006; BRUNE, 2017). Outros impactos que se pode citar são: degradação das áreas de manancial e de proteção permanente; assoreamento de rios e córregos; obstrução dos sistemas de drenagem, tais como piscinões, galerias, sarjetas, etc.; existência e acúmulo de resíduos que podem gerar risco por sua periculosidade. Além disso, também se cria, de forma indesejada, uma aparência de área de descarte de lixo geral, o que leva a população a descartar lixo doméstico, gerando outros impactos além dos já citados, de foco sanitário (PINTO, 2005; KARPINSKI *et al*, 2009).

Os altos custos da disposição final dos resíduos associados à potencialidade de passivo ambiental têm promovido uma reorganização das empresas, de forma a reduzir a geração de

resíduos durante seus processos industriais, ou utilizar alternativas melhores do que aterramento. Assim, torna-se necessário incorporar modificações no processo produtivo que resultem na redução dos impactos ambientais decorrentes do mesmo, permitindo que o crescimento do setor continue de forma sustentável, consciente e menos agressivo ao meio ambiente (PINTO, 2005; BRUNE, 2017). Uma outra opção é buscar alternativas que deem valor econômico às sobras e aos rejeitos, reaproveitando-os de modo ambientalmente seguro (MEDEIROS, 2006; SILVA, 2007; JUNIOR & OLIVEIRA, 2021).

Capítulo III – Materiais & Métodos

III.1 – Materiais

O resíduo sólido utilizado neste trabalho (RFQ) foi cedido pela por uma empresa produtora de borrachas nitrílicas, localizada na cidade de Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro/Brasil. A geração do resíduo deu-se na etapa de tratamento de efluentes, conforme o diagrama de blocos da Figura 11.

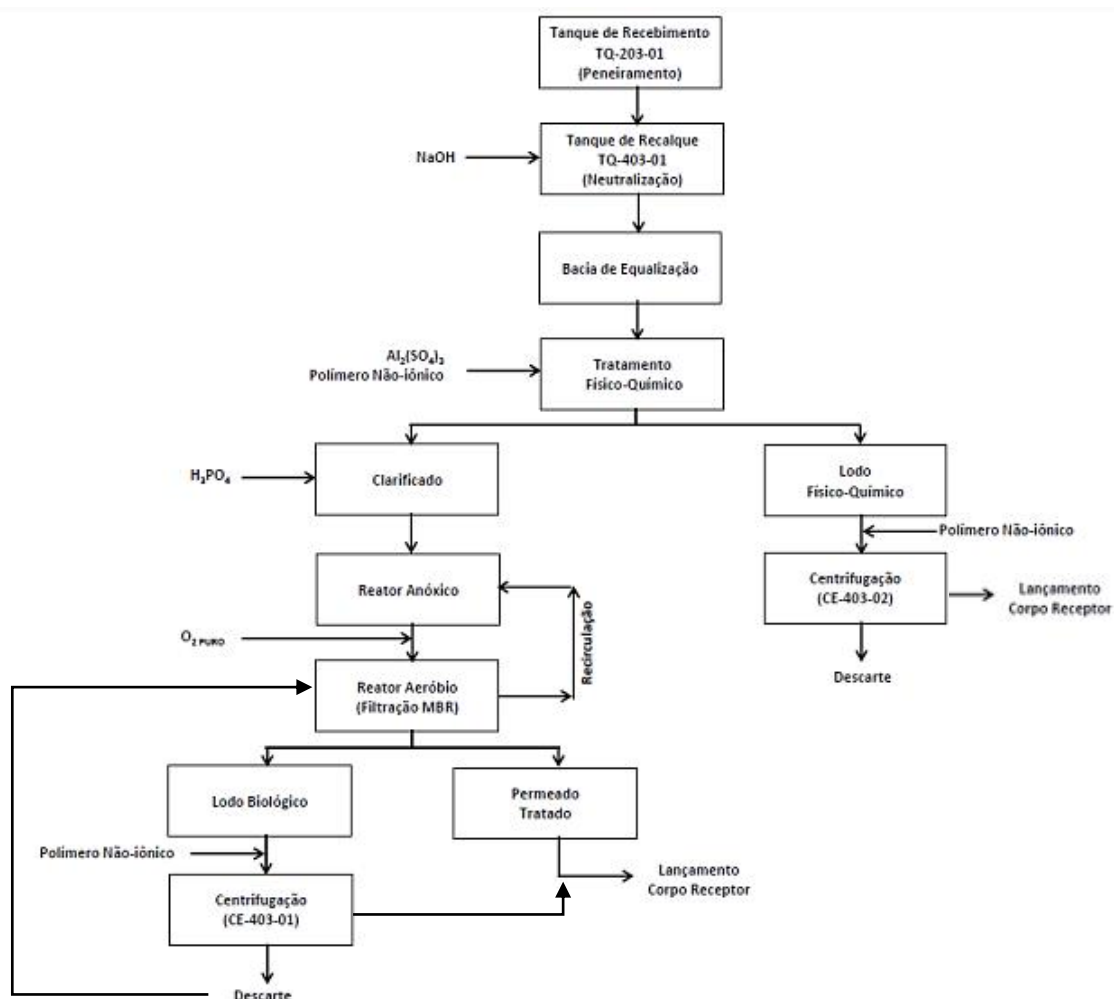


Figura 11: Diagrama de blocos do processo de tratamento de efluentes utilizado na empresa produtora de borrachas nitrílicas, onde foi gerado o resíduo utilizado (adaptado de documentos internos, 2017).

No processo de tratamento de efluentes da empresa, inicialmente o efluente é peneirado, neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH), passa por uma bacia de equalização e é enviado para um tratamento físico-químico com adição de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e polímero

não-iônico. A partir desta etapa, o efluente é dividido em duas correntes: um que dá origem ao lodo biológico (corrente B) e outra ao lodo físico-químico (corrente FQ). A corrente B é submetida a um tratamento biológico composto por um reator anóxico e outro anaeróbio, dando origem a um lodo biológico e um efluente cujo lançamento pode ser realizado num corpo receptor. A corrente FQ passa novamente pela ação do polímero não-iônico então é centrifugada, gerando o RFQ.

O resíduo foi coletado no dia 07 de junho de 2017, apresentando-se na forma de pasta e com alto teor de umidade. Ele foi levado para o laboratório e submetido a secagem em estufa na temperatura de 80°C até massa constante. Após secagem o resíduo contraiu e formou grumos rígidos e de difícil fragmentação. Por essa razão foi macerado em gral e pistilo, sendo logo depois peneirado em peneira ABNT 200 (0,075 mm), sendo utilizada a fração passável.

A Figura 12 apresenta o resíduo após coleta, após secagem e após os processos de maceração e peneiração.

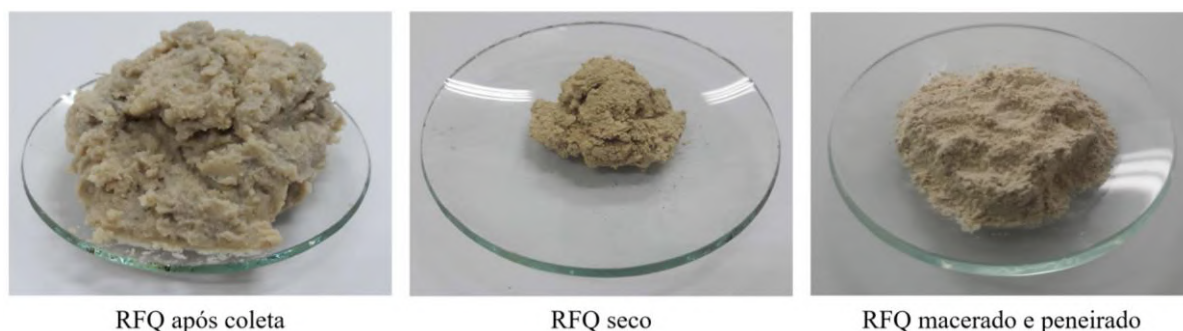


Figura 12: Aspecto do RFQ após coleta, secagem, maceração e peneiração.

A argila selecionada para este estudo foi a terracota, adquirida da empresa WR Cerâmica. O material estava na forma de pó e apresentava cor marrom avermelhada (devido a presença de óxido de ferro em sua composição), sendo constituído majoritariamente de caulinita e sílica. (WR CERAMICA, 2021). A Figura 13 apresenta o aspecto do material.



Figura 13: Aspecto da argila terracota.

O motivo pela escolha da terracota é a possibilidade de promover seu tratamento térmico em temperaturas na faixa de 900 – 1000 °C. Segundo CPRM (2021), após a queima, essas argilas formam corpos de prova de baixa resistência mecânica e necessitam de um acabamento com camada vítrea para tornarem-se impermeáveis.

III.2 – Métodos

A metodologia utilizada nesse estudo é constituída de duas etapas: na primeira foram realizadas as caracterizações do RFQ e da argila terracota pelas técnicas já expostas; na segunda etapa foi realizado o estudo do uso do RFQ como substituinte parcial ou total da argila na produção de materiais cerâmicos, sendo para isso utilizados testes de desempenho para avaliar a possibilidade de aplicação do novo material.

III.2.1 – Caracterização da Argila e do RFQ

As caracterizações foram realizadas através das técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Térmica (TG/DTG/DTA e TG-MS). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificar a morfologia das superfícies dos corpos de prova produzidos com os diferentes graus de substituição da argila pelo RFQ.

III.2.1.1 – Fluorescência de Raios-X

A técnica de FRX é capaz de realizar a análise e determinações qualitativa e quantitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de amostras de forma eficaz, sem contaminações ou descaracterizações. A análise é baseada na emissão de radiações

características, com comprimento de onda e energia específicos, dos elementos químicos quando submetidos a uma excitação adequada. O fundamento teórico desse método é a incidência de feixes primários de raios-X sobre o material, provocando dessa forma a ionização das camadas mais internas dos átomos. O preenchimento dessas vacâncias resultantes por elétrons mais externos resulta na emissão de fluorescência com energia característica, através dos feixes secundários de fótons (NASCIMENTO-DIAS, 2017).

Para realização desse ensaio, as amostras de argila terracota e RFQ foram misturadas em ácido bórico (H_3BO_3) numa proporção de aproximadamente 50%. A mistura foi transferida para um porta-amostra metálico e compactada em uma prensa mecânica a 5 toneladas para formar uma pastilha. A análise foi realizada em um espectrômetro Rigaku (de posse do Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química), modelo Primini, sendo aplicado o método *Qualitative Analysis* com varredura completa.

III.2.1.2 – Difração de Raios-X

A difração de raios-X é utilizada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais, sendo a mais indicada para análise de materiais cerâmicos, através da detecção de argilominerais e outros compostos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

A fundamentação teórica se baseia na incidência de um feixe de raios-X em uma amostra, onde interage com os átomos que compõem a estrutura cristalina, resultando no fenômeno de difração. Faz-se, portanto, a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Logo, substâncias com fases amorfas não são detectadas por essa técnica. Ademais, possibilita a análise de materiais compostos por uma mistura de fases, além da análise quantitativa destas fases referentes a cada espécie (ALBERS et al, 2002; SANTOS, 1989).

A análise das estruturas cristalinas presentes no resíduo foi realizada utilizando um difratômetro Rigaku (de posse do Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química), modelo Miniflex II, com tubo de raios-X de Cu e monocromador. A análise foi realizada utilizando o método do pó (*Powder Diffraction*), operando com as seguintes condições: raio-X de 40 kV/20 mA; varredura de 5° a 90° 2θ e passo (*step*) de $0,02^\circ$.

O software utilizado para a interpretação qualitativa do difratograma obtido foi MDI Jade 5, usando a base de dados PDF02 (ICDD, 2006).

III.2.1.3 – Análises Térmicas

As análises de TG, DTG e DTA foram realizadas utilizando um equipamento da TA Instruments (de posse do Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química), modelo SDT Q600. Os parâmetros de análise utilizados foram: rampa de aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C, vazão de 100 mL/min de ar como gás de arraste e cerca de 10 mg de amostra disposta em cadinho de alumina.

As análises de TG-MS foram realizadas utilizando um analisador de massas da Netzsch (de posse do Laboratório de Catálise e Energias Sustentáveis do Instituto de Química da UFRJ), modelo QMS 403C Aeolos, acoplado a um equipamento da Netzsch, modelo TG STA 449 F1 Jupiter. Os parâmetros de análise utilizados foram: rampa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C, vazão de 45 mL/min de ar como gás de arraste e cerca de 10 mg de amostra disposta em cadinho de alumina.

III.2.1 – Avaliação do RFQ como Substituinte Parcial ou Total da Argila

Com o RFQ e a argila terracota prontos para uso, os corpos de prova foram produzidos por meio de conformação, secagem e queima. Esses corpos de prova foram submetidos a ensaios de desempenho (retração linear, retração total, absorção de água e tensão de ruptura a flexão) para avaliar a aplicação do RFQ como substituinte parcial ou total da argila. Ao final, a superfície fraturada e a não fraturada dos corpos de prova foram analisados por MEV com intuito de investigar as características morfológicas de suas superfícies.

III.2.1.1 – Conformação, Secagem e Queima dos Corpos de Prova

O método adotado para o preparo e a conformação dos corpos de prova, assim como as condições para sua secagem e queima, foram retirados do Roteiro de Aulas Práticas da disciplina de Processos Inorgânicos Experimental da Escola de Química da UFRJ (2019).

Para o corpo de prova composto totalmente por argila, pesou-se aproximadamente 20 g deste material e transferiu-se para um gral. Com o auxílio de uma bureta preenchida, adicionou-

se a água destilada gota a gota e, com o auxílio de um pistilo, a mistura foi homogeneizada até obter-se uma mistura não muito úmida (utilizando aproximadamente 1,8 mL de água).

Adicionou-se esta mistura em um molde com matriz retangular de aço inox, de dimensões 60 mm x 20 mm x 5 mm (conforme aplicado no IPT - SANTOS, 1989) e, prensou-se manualmente sob pressão de 220 kgf/cm².

Este procedimento foi repetido 10 vezes, resultando em 10 corpos de prova, que foram individualmente identificados e tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um paquímetro com precisão de 0,05 mm. A medição ocorreu conforme Figura 14:

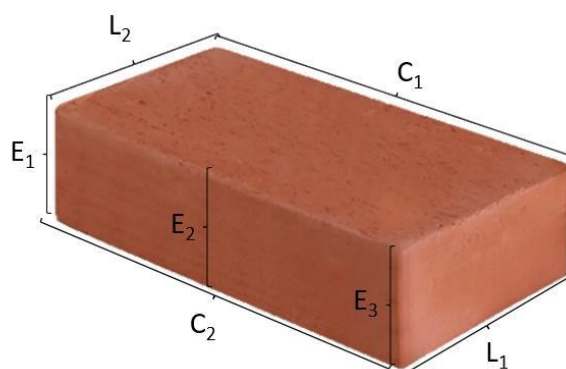


Figura 14: Esquema de uma barrinha e posições de medida utilizadas.

Colocaram-se então os corpos de prova para secar em estufa a 40 ± 5 °C por 24 h, para perda de umidade. Após a retirada dos materiais da estufa, realizou-se novamente a determinação das medidas.

Após este procedimento, queimaram-se os corpos de prova em mufla com programação de rampa de 20 °C/min até 1000 °C, com isoterma nessa temperatura por 60 min. Após isto, aguardou-se o resfriamento dos materiais para realização das medidas finais.

Também foram confeccionados corpos de prova utilizando 5% RFQ, 10% RFQ, 15% RFQ e 100% RFQ. Para tal, realizou-se o mesmo procedimento para confecção de corpo de prova com argila pura, alterando-se, dessa forma, a quantidade de argila e resíduo adicionado, conforme Tabela 3. Um outro diferencial é que no caso dos corpos de prova com 100% de RFQ utilizou-se cerca de 2g de água na conformação.

Tabela 3: Composição dos corpos de prova.

Corpos de prova	Massa de argila (g)	Massa de RFQ (g)
100% argila (1 a 10)	20	0
95% argila e 5% RFQ (11 a 20)	19	1
90% argila e 10% RFQ (21 a 30)	18	2
85% argila e 15% RFQ (31 a 40)	17	3
100% RFQ (41 a 50)	0	20

III.2.1.2. Ensaios de Desempenho

Os métodos adotados para realização dos ensaios de desempenho dos corpos de prova foram retirados do Roteiro de Aulas Práticas da disciplina de Processos Inorgânicos Experimental da Escola de Química da UFRJ (2019).

Retração linear (R_L) e Retração total (R_T) dos corpos de prova

Seu cálculo é realizado utilizando as médias de valores das medidas de largura (L) e comprimento (C) dos dez corpos de prova após secagem (como valores iniciais) e as médias após queima, conforme procedimento citado no item III.2.1.1. Os valores de R_L e R_T são calculados conforme equações abaixo:

$$R_L = \left(\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{queima}}}{C_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad R_T = \left(\frac{L_{\text{inicial}} - L_{\text{queima}}}{L_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

Porosidade Aparente (P_A), Absorção de Água (A_A) e Densidade (D) dos corpos de prova

Pesou-se cada um dos corpos de prova em balança analítica com precisão de 0,01 g, anotando seus pesos secos (P_S). Adicionou-se água em um béquer, que foi colocado sob aquecimento. Quando a água começou a ebulir, desligou-se o aquecimento e adicionou-se os corpos de prova neste recipiente, garantindo que todos ficassem imersos e apoiados ligeiramente afastados uns dos outros, sob uma das extremidades de menor dimensão.

Após 1h30, retirou-se os corpos um a um, onde foram adicionados a uma balança de Arquimedes para aferição do peso imerso (P_I) com os corpos de prova ainda úmidos. Após isto, retirou-se o excesso de água deles com auxílio de um pano úmido, até que se observou que a superfície adquirisse aspecto opaco, e pesou-se novamente os corpos de prova, desta vez obtendo o peso úmido (P_U).

Através deste teste são determinadas a porosidade aparente (P_A) em %, a absorção de água (A_A) em % e a densidade (D) em g/cm^3 de cada barrinha, conforme equações a seguir:

$$P_A (\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \right) \times 100 \quad A_A (\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_S} \right) \times 100 \quad D (\text{g/cm}^3) = \frac{P_A}{A_A}$$

Teste de tensão de ruptura a flexão (TRF)

Para avaliar a resistência mecânica foi realizado um teste de ruptura a flexão utilizando um método por flexão de três pontos. Nesse ensaio é aplicada uma carga, através da adição lenta e gradual de areia ao recipiente que exerce força sobre a peça. Os corpos de prova retangulares são submetidos a pressão na direção perpendicular ao seu eixo, até que a peça seja rompida. O sistema manual utilizado nesse teste é apresentado na Figura 15.



Figura 15: Sistema manual determinação do módulo de ruptura com equipamento manual de flexão por 3 pontos.

O módulo de tensão de ruptura (TRF) dado em kgf/cm^2 foi obtido através da equação abaixo, que relaciona a massa em kg de areia responsável pela ruptura da barrinha (P), a distância em cm entre os pontos de apoio (b), a largura média do corpo de prova em cm ($L_{\text{médio}}$) e a espessura média do corpo de prova em cm ($E_{\text{médio}}$) obtidos nas medições:

$$\text{TRF} \left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\frac{3}{2} \times P \times b}{L_{\text{médio}} \times E_{\text{médio}}^2}$$

III.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura é perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação da imagem.

A análise da superfície fraturada e da não fraturada foi realizada para os corpos de prova com as composições de 100% de argila, 10% RFQ e 100% RFQ em ampliações de 100 e 250 vezes. Para isso foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada, Tabletop Microscope Hitachi, modelo TM3030Plus (de posse do Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química), o qual gerou as micrografias.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

IV.1 – Caracterização da Argila & do RFQ

IV.1.1 – Fluorescência de Raios-X

Os elementos químicos na forma de óxidos presentes na argila terracota e no RFQ são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Elementos químicos na forma de óxidos presentes nas amostras de argila terracota e no RFQ.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	ZnO (%)	PF (%)	Total (%)
Argila	24,6	0,0	55,5	0,0	0,0	0,0	8,1	0,1	1,6	0,0	10,1	100,0
RFQ	43,5	4,4	2,6	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,0	0,3	46,4	100,0

Verifica-se que os elementos presentes em maior percentual no RFQ são o alumínio e o enxofre, ambos presentes no coagulante, Al₂(SO₄)₃, utilizado pela empresa no tratamento dos seus efluentes industriais. Destaca-se também a presença de silício e cálcio, ambos utilizados nos processos para obtenção das borrachas.

Para a argila os elementos em maior percentual são o silício, alumínio e o ferro. A presença de silício é típica, visto que 75% dos minerais da crosta do nosso planeta são silicatados. O alumínio está presente na caulinita, Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O, uma argila 1:1 predominante nos solos tropicais brasileiros, bastante intemperizados. Já o ferro é o responsável pela cor marrom-avermelhada da argila terracota, conforme apresentado na Figura 13.

A perda ao fogo do resíduo foi obtida através diretamente pela massa de cinzas da análise térmica. Já os dados da argila foram fornecidos pela empresa WRCerâmica.

IV.1.2 – Difração de Raios-X

A difração de substâncias cristalinas ideais é caracterizada por picos bem definidos na difração de raios-X. As substâncias cristalinas têm ordem que se repete nas várias direções e as substâncias amorfas não possuem tal padrão, por esse motivo não apresenta picos agudos no difratograma. O padrão de difração de raios-X de substâncias amorfas é caracterizado por uma

intensidade de sinal que varia com o ângulo de espalhamento, produzindo picos muito largos e amplos.

Conforme o difratograma de raios-X para a argila terracota, apresentado na Figura 16, observa-se a presença de picos agudos e muito bem definidos que representam as fases cristalinas do quartzo (SiO_2 , REF: 01-085-1053) e da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, REF: 00-001-0527).

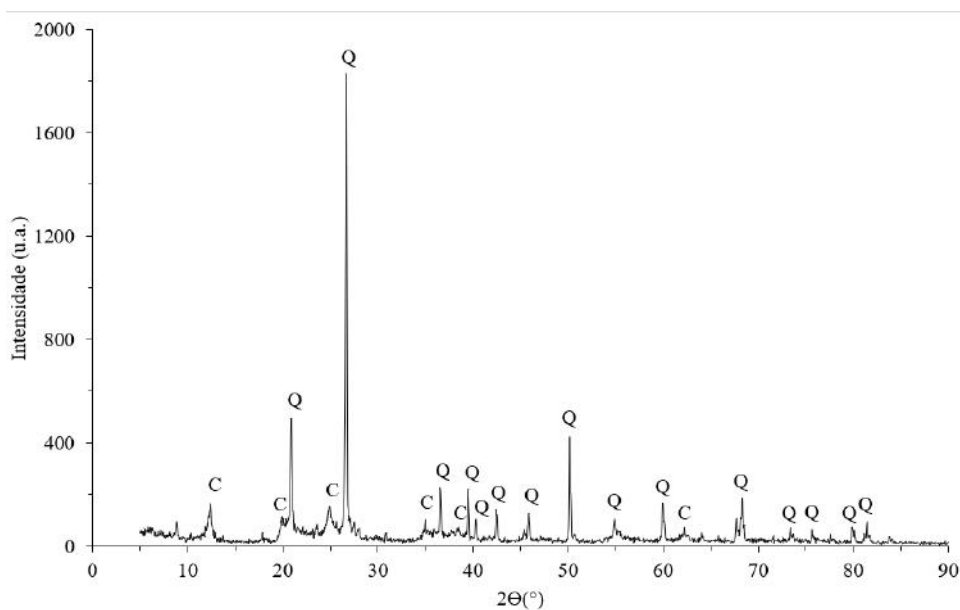


Figura 16: Difratograma de raios-X para a argila terracota (Q = quartzo; C = caulinita).

Conforme o difratograma de raios-X para o RFQ, apresentado na Figura 17, o resíduo encontrava-se amorfo, apresentando picos muito amplos, mal definidos e de baixa intensidade.

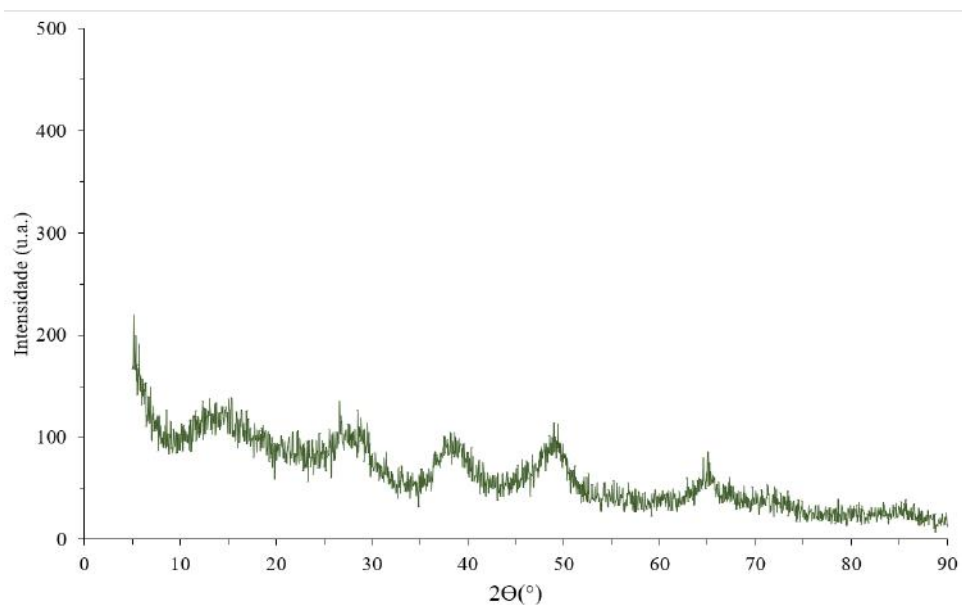


Figura 17: Difratoograma de raios-X para o RFQ.

IV.1.3 – Análises Térmicas

A Figura 18 apresenta as curvas TG, DTG, DTA para a argila terracota analisada em atmosfera de ar.

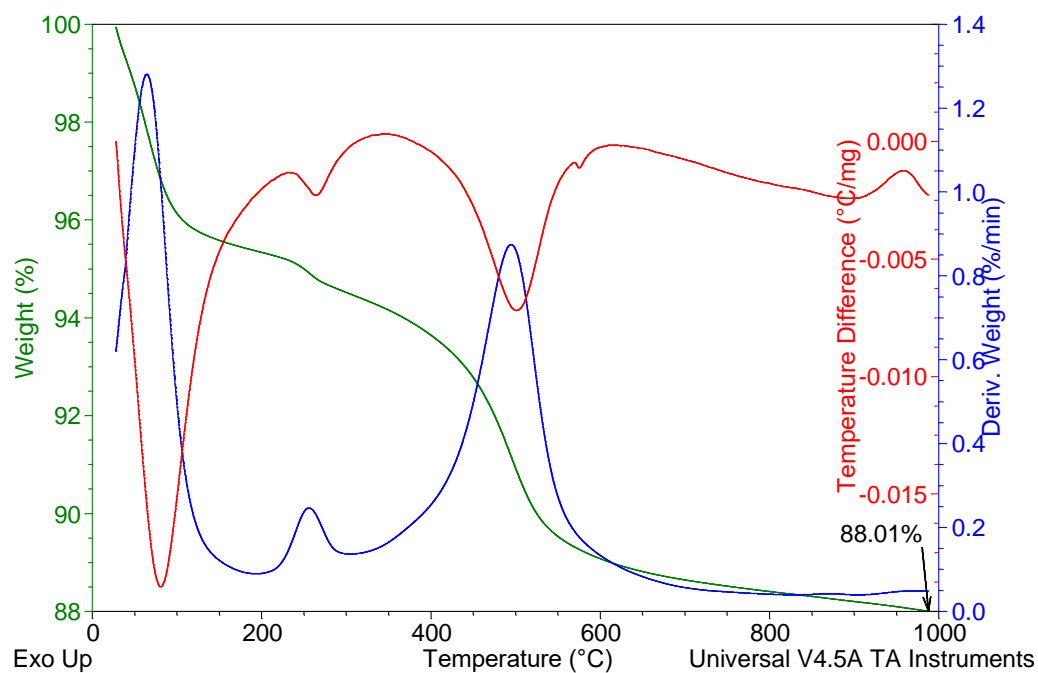
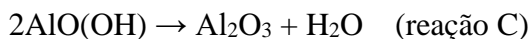
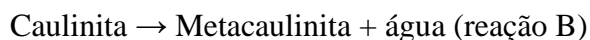
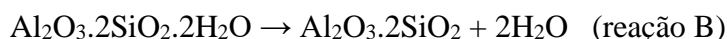


Figura 18: Curvas TG, DTG e DTA para a argila terracota analisada em atmosfera de ar.

Conforme pode ser observado na Figura 18, existem três picos DTG, o que indica a existência de três etapas de perda de massa: a primeira, de 30 °C – 200 °C; a segunda, de 200 °C – 300 °C; e a terceira, de 300 °C – 700 °C. Essas três etapas de perda são caracterizadas por picos DTA endotérmicos e referem-se a perda de água livre (primeira etapa) e combinada (segunda e terceira etapa) existente nos componentes da argila.

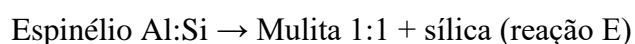
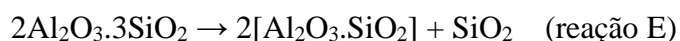
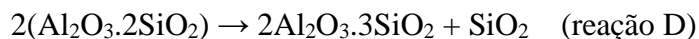
Após a perda de água livre na primeira etapa, ocorre a perda de água combinada existente na gibbsita na segunda etapa, formando boemita (reação A). Na terceira etapa ocorre a perda de combinada na caulinita, formando metacaulinita (reação B), e a desidroxilação da boemita, formando outro óxido de alumínio anidro (reação C).



Na curva de DTA vemos ainda dois picos sem correspondência na curva de DTG: um pico endotérmico, em aproximadamente 570 °C, e um pico exotérmico, entre 900 °C e 1000 °C. Esses picos indicam que a argila sofreu transformações térmicas sem mudança de massa, ou seja, algum material modificou sua estrutura e a energia consumida e liberada nesses processos ficou evidente nos picos DTA endo e exotérmicos identificados.

O pico endotérmico em torno de 570 °C indica a presença de sílica e refere-se à transformação de fase sólida do quartzo- α (trigonal) em quartzo- β (hexagonal), absorvendo energia do meio. Já o pico exotérmico pode estar relacionado às transformações de fase sólida da metacaulinita, que se formou durante a etapa endotérmica que ocorreu na faixa de temperatura de 300 °C – 700 °C. Essa transformação da metacaulinita gera o espinélio de Al:Si,

formando também a sílica amorfa (reação D). Alguns autores afirmam que, nestas condições, já ocorre a formação de uma pequena quantidade de mulita (reação E) (SANTOS, 1989).



A Figura 19 apresenta as curvas TG, DTG, DTA para a argila terracota analisada em atmosfera de ar, com dados de perda de massa na curva TG.

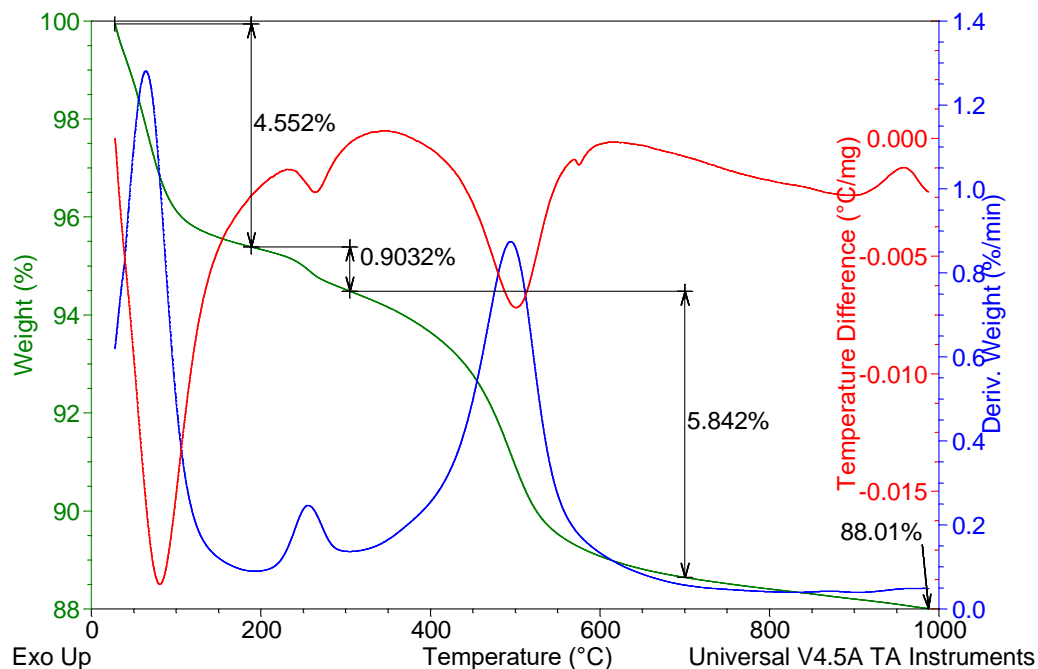


Figura 19: Perdas de massa para a argila terracota analisada em atmosfera de ar.

Conforme a Figura 19, pode verificar que a argila utilizada nos ensaios possui cerca de 4,6% de água livre e 6,7% de água combinada, a qual estava nas estruturas da gibbsita e da

caulinita. A massa de cinzas identificada foi de 88,01%, o que confere uma perda ao fogo 12%, um valor muito próximo da perda ao fogo identificado para argila na análise de FRX apresentada na Tabela 3.

A Figura 20 apresenta as curvas TG-MS para a argila analisada em atmosfera de ar. Conforme podemos observar, o sinal massa carga (m/z) identificado pelo analisador de massas foi de um gás com massa molecular 18, ou seja, a água. A curva de m/z 18 praticamente acompanhou a DTG, ou seja, mostrou que da temperatura ambiente até cerca de 200 °C a argila perdeu água livre e que entre 200 – 700 °C, perdeu água combinada da caulinita e gibbsita e seus produtos de decomposição.

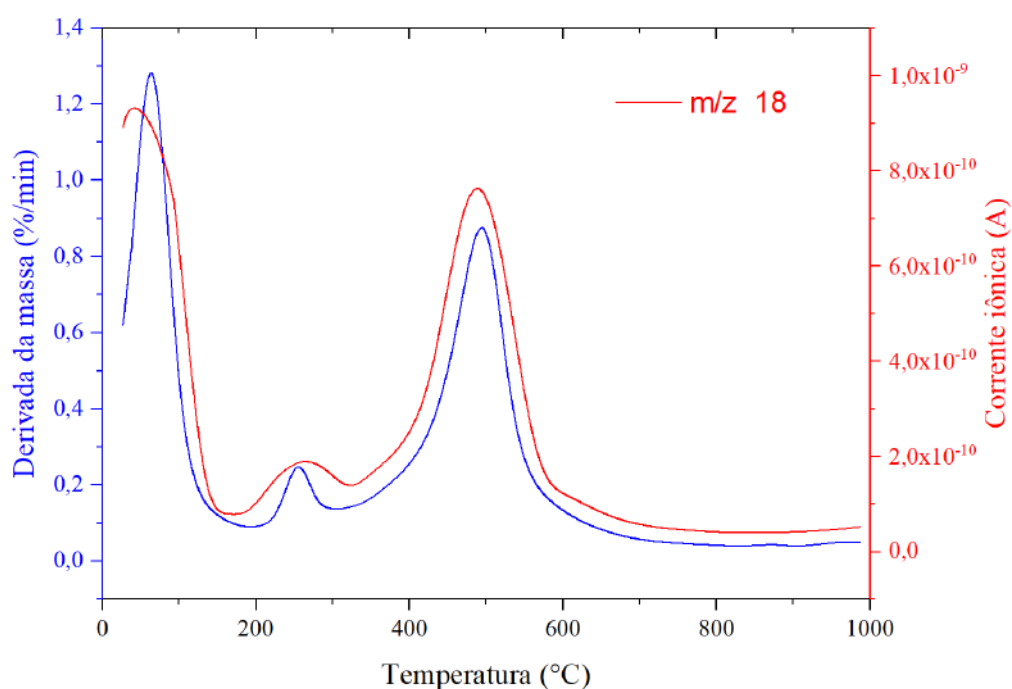


Figura 20: Curva DTG e de m/z 18 para a argila analisada em atmosfera de ar.

A Figura 21 apresenta as curvas TG, DTG e DTA para o RFQ após coleta, analisado em atmosfera de ar.

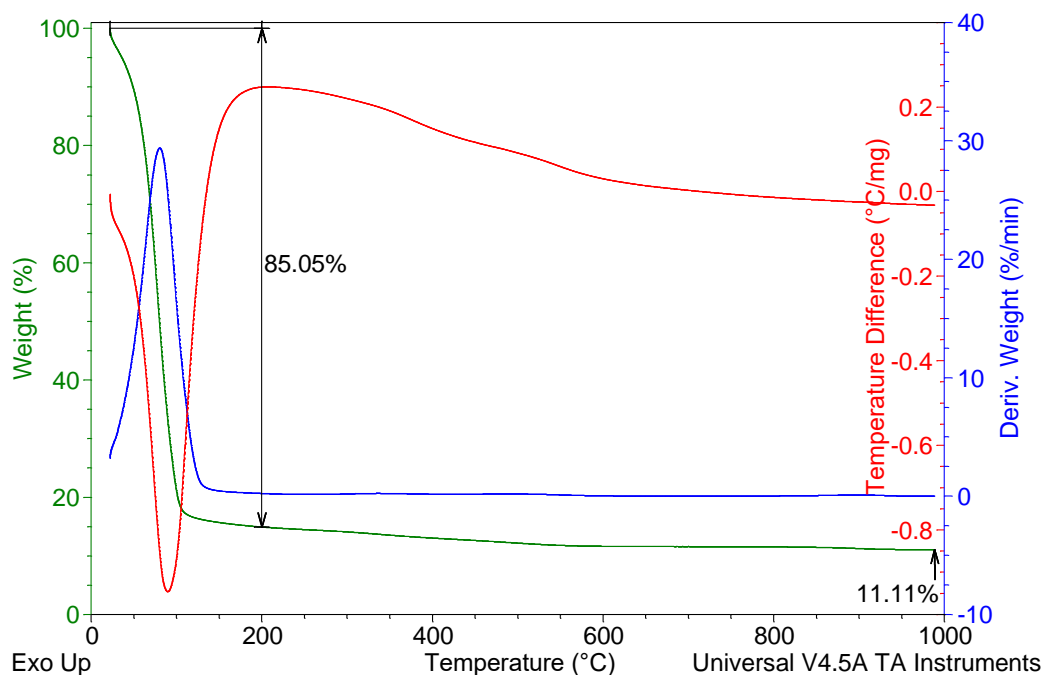


Figura 21: Curvas TG, DTG e DTA para o RFQ após coleta, analisado em atmosfera de ar.

Pela Figura 21, pode-se observar na curva TG que o RFQ após coleta (*in natura*) apresenta uma significativa perda de massa de 85% até 200 °C, referente a água livre. Assim sendo, para cada 1 tonelada de RFQ que é gerado no descarte (Figura 11), cerca de 850 kg são de água. Essa etapa de perda de massa também é caracterizada pelo seu respectivo pico DTG e pico DTA endotérmico.

A Figura 22 apresenta as curvas TG, DTG e DTA para o RFQ seco, macerado e peneirado, analisado em atmosfera de ar. Na Figura 22 são apresentadas as curvas TG-MS em ar para esse mesmo resíduo.

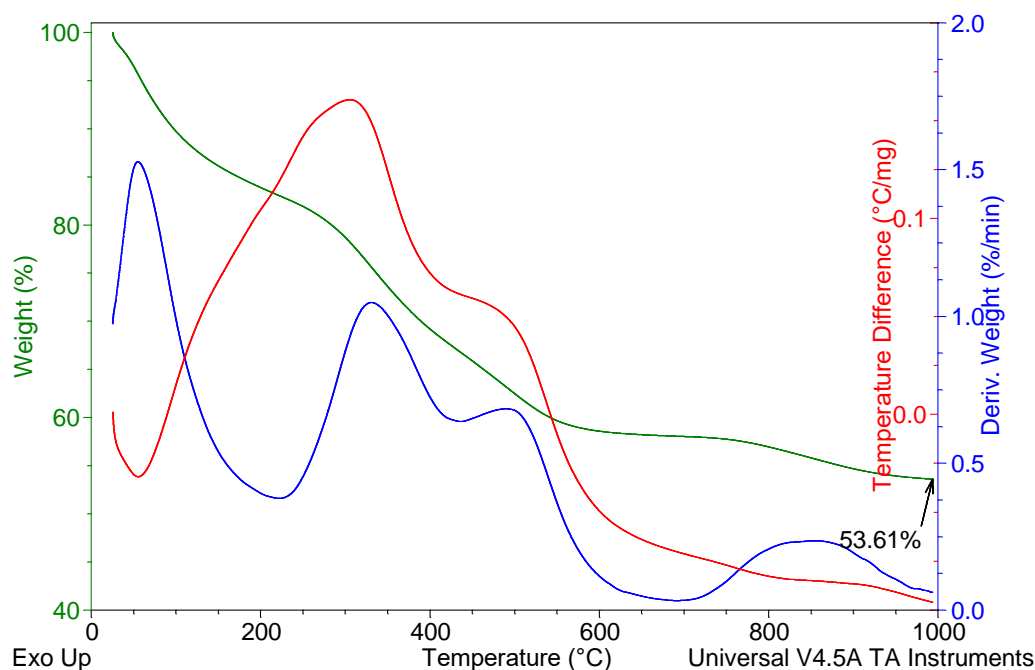


Figura 22: Curvas TG, DTG e DTA para o RFQ seco, macerado e peneirado.

Conforme a Figura 22, são observados quatro picos na curva DTG, caracterizando diferentes etapas de perda de massa até 1000 °C: a primeira, de 30 °C – 220 °C; a segunda, de 220 °C – 440 °C; a terceira, de 440 °C – 700 °C; e a quarta etapa, de 700 °C – 1000 °C.

A primeira etapa refere-se a perda de água livre, sendo caracterizada pelo pico DTA endotérmico. Esta perda é confirmada com a análise de TG-MS, mostrada na Figura 23, onde é vista a intensidade da corrente iônica correspondente ao sinal de m/z 18 entre 50 °C – 200 °C.

Na segunda etapa ocorre perda de água e volatilização de componentes, fenômenos endotérmicos, no entanto a resultante observada na curva DTA é exotérmica. Essa situação ocorreu porque o efeito exotérmico da combustão dos gases é muito maior do que o efeito endotérmico necessário para que tais gases sejam liberados por decomposição. Aqui, novamente, a perda de água é mostrada pela análise de TG-MS, além das perdas de CO_2 (m/z 44) e NO_2 (m/z 46).

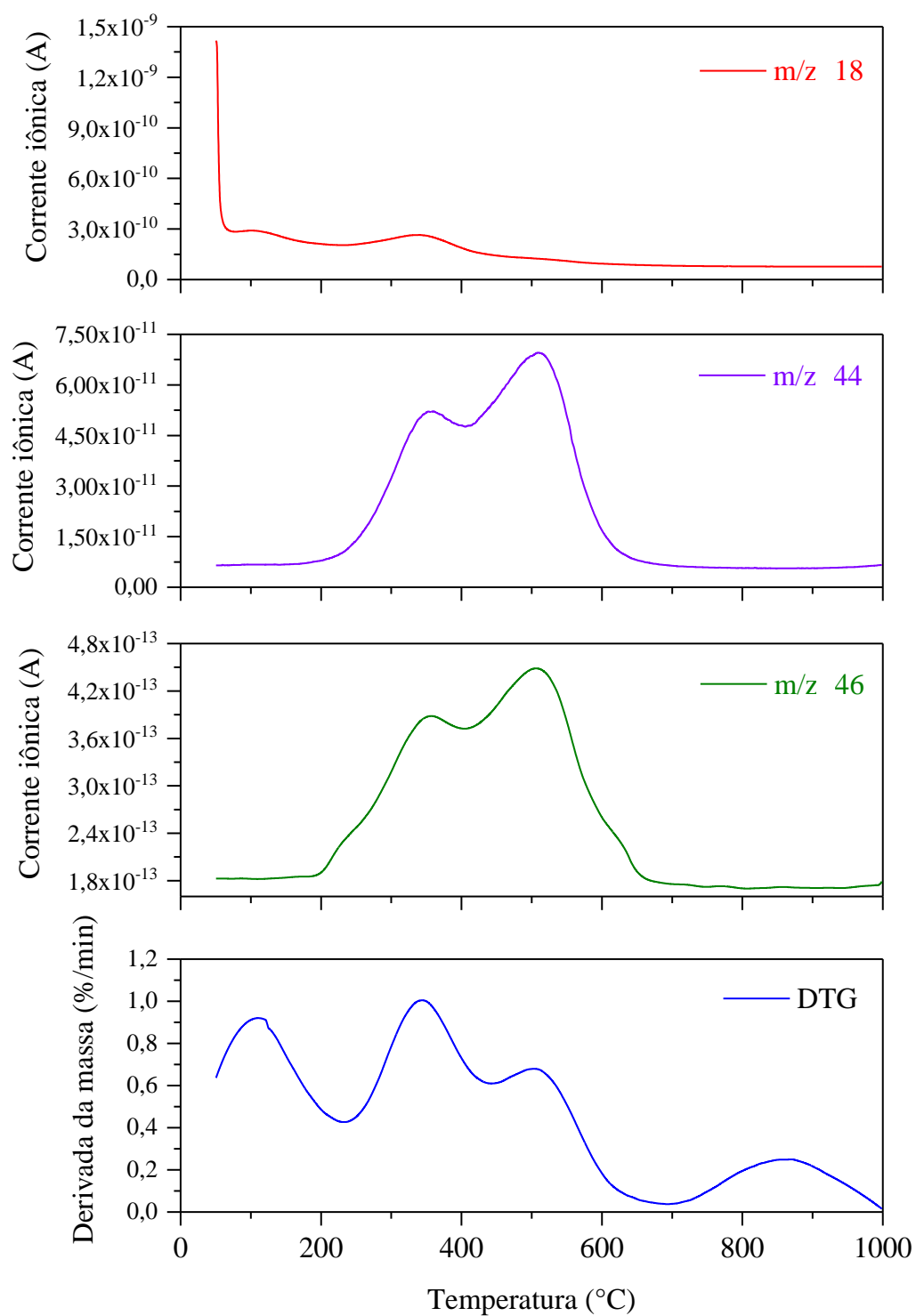


Figura 23: Curvas DTG e de m/z 18 (H_2O), m/z 44 (CO_2) e m/z 46 (NO_2).

Na terceira etapa é observado um terceiro pico DTG, parcialmente sobreposto ao segundo, que se refere à queima dos componentes orgânicos mais pesados, o que gerou um pico

DTA exotérmico. Novamente, destacam-se CO_2 e NO_2 como compostos liberados nesta etapa, conforme o TG-MS indica.

Em relação a quarta etapa de perda de massa, nota-se que ocorre em temperatura maior que $700\text{ }^\circ\text{C}$ e corresponde a um processo de decomposição de algum material estável presente no RFQ.

A avaliação da cor do RFQ durante seu processamento térmico auxilia na compreensão do seu comportamento térmico. Assim, durante o seu aquecimento foram registradas as colorações em quatro temperaturas distintas: $25\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$, conforme apresentado na Figura 23.

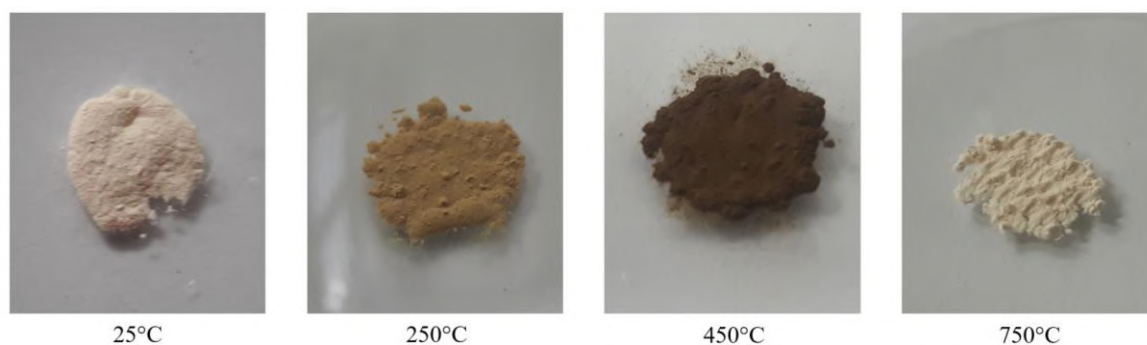
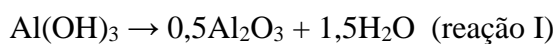
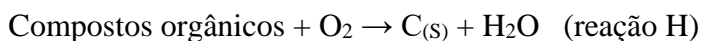
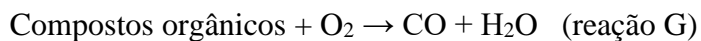
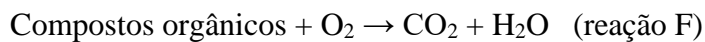


Figura 24: Cor do RFQ quando submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas.

A mudança de cor que ocorre entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ – $250\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser explicada pela desidratação da amostra e início da decomposição de componentes orgânicos, deixando-a levemente escura. Entre as temperaturas $250\text{ }^\circ\text{C}$ – $450\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra adquire um tom bastante escuro, uma mudança que ocorre devido a reações de combustão completa da matéria orgânica presente, gerando CO_2 e H_2O , e de combustão incompleta, gerando $\text{C}_{(s)}$, CO e H_2O .

A formação de $\text{C}_{(s)}$ explicaria a coloração escura da amostra obtida a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, ocorre também a liberação de NO_2 , que pode ter sua origem explicada pela composição do polímero utilizado no processo de produção das luvas nitrílicas. Por fim, entre $450\text{ }^\circ\text{C}$ – $750\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se o clareamento da amostra, que pode ser explicado pelo consumo total do $\text{C}_{(s)}$ formado na etapa anterior e pela formação de óxidos de cor branca, como Al_2O_3 , o componente de maior concentração. O sulfato de alumínio utilizado no tratamento de efluentes sofreu ionização em solução e produziu formas hidratadas do alumínio. Essas formas hidratadas

perderam água no decorrer do tratamento térmico, gerando o Al_2O_3 . As reações F até J, mostradas a seguir, referem-se às diferentes etapas discutidas:



IV.2 – Avaliação do RFQ como Substituinte Parcial ou Total da Argila

IV.2.1 – Conformação, Secagem & queima dos Corpos de Prova

Para fim de exemplificação, a Figura 25 apresenta os corpos de prova 1 a 10, de composição 100% argila após prensagem e identificação.

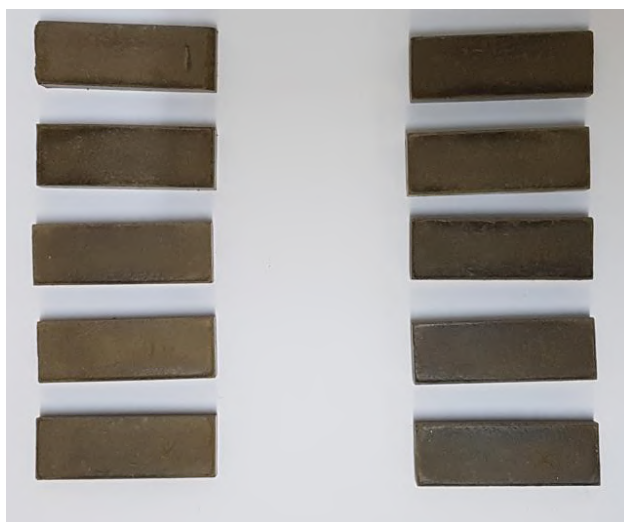


Figura 25: Corpos de prova 1 a 10 após prensagem (composição: 100% argila).

De forma análoga, a Figura 26 mostra os corpos de prova 31 a 40, de composição 85% de argila + 15% de RFQ após secagem em estufa por 24 h.

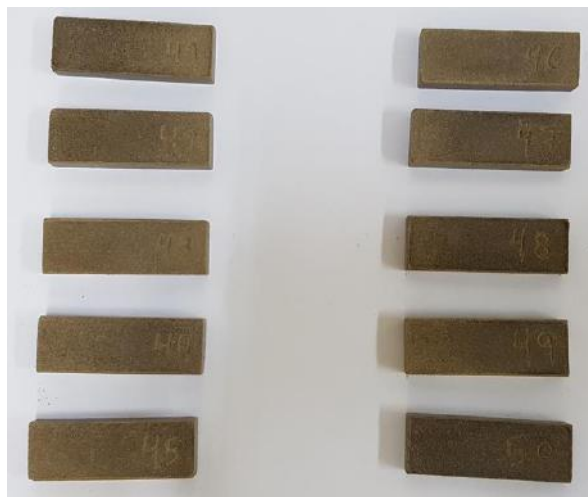


Figura 26: Corpos de prova 31 a 40 após secagem (composição: 85% argila + 15% resíduo).

Por fim, as Figuras 27 e 28 mostram os corpos de prova para as composições de 100% e 0% de argila (100% de resíduo), respectivamente, após a queima a 1000 °C e isoterma de 60 min.



Figura 27: Corpos de prova 1 a 10 após queima (composição: 100% argila).



Figura 28: Corpos de prova 41 a 50 após queima (composição: 100% resíduo).

Estas medidas foram realizadas de acordo com procedimento descrito e constam no APÊNDICE A.

IV.2.1 – Ensaios de Desempenho

Retração linear (R_L) e Retração Total (R_T)

A retração dos corpos de prova já é esperada, resultando nos fenômenos chamados retração linear (R_L) e retração total (R_T).

A Tabela 5 apresenta os valores calculados de retração linear (R_L) para os corpos de prova.

Tabela 5: Resultados de R_L para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	R_L (%)	#	R_L (%)	#	R_L (%)	#	R_L (%)	#	R_L (%)
1	0,00	11	0,50	21	0,84	31	0,96	41	11,44
2	0,59	12	0,59	22	1,01	32	0,75	42	11,59
3	0,46	13	0,67	23	0,92	33	0,96	43	11,51
4	0,08	14	0,42	24	0,96	34	0,88	44	11,55
5	0,25	15	0,46	25	1,05	35	0,54	45	11,93
6	0,51	16	0,63	26	1,04	36	0,88	46	11,24
7	0,50	17	0,67	27	0,96	37	1,09	47	11,78
8	0,63	18	0,71	28	1,17	38	1,05	48	11,61
9	0,59	19	0,59	29	1,04	39	1,13	49	11,59
10	0,38	20	0,67	30	1,09	40	0,97	50	11,96
Média/ Desvio- padrão	0,40 / 0,22	Média/ Desvio- padrão	0,59 / 0,10	Média/ Desvio- padrão	1,01 / 0,09	Média/ Desvio- padrão	0,92 / 0,17	Média/ Desvio- padrão	11,62 / 0,22

As medidas obtidas para os corpos de prova compostos unicamente por argila terracota funcionam como um padrão comparativo para os corpos de prova de demais composições. Os corpos de prova compostos majoritariamente por argila (concentrações de 5%, 10% e 15% de resíduo) tiveram retração ligeiramente superior à dos corpos compostos somente por argila, com até 0,61% de retração a mais do que o padrão em termos médios.

Isto pode ser explicado pelo fato de que o RFQ sofre uma perda maior de compostos durante o tratamento térmico do que a argila, gerando mais poros em sua estrutura e tendo uma maior retração. As reações F até J (apresentadas no item IV.1.3) referem-se a esta perda, que totaliza quase 50% de sua massa.

O fato dos valores de R_L aumentarem entre as concentrações de 5% e 10% também era esperado, só causando inconstância para o valor de 0,92% para a concentração de 15% de resíduo. Como não foi realizado um novo teste com concentração superior a 15% de resíduo, não se pode avaliar se este é um comportamento inesperado ou se as peças atingem um valor aproximadamente constante de retração em uma dada faixa. Fatores como a mudança de lote do resíduo, além das diferenças na homogeneização, maceração e conformação das peças podem ser responsáveis por essa variação.

Observou-se também que as concentrações estudadas têm uma R_L até mais de 10 vezes menor do que a retração linear observada para os corpos de prova com concentração de 100% de resíduo. No caso destas peças, observou-se a formação de diversas rachaduras na superfície

das peças após a queima. Além disso, também se notou um aumento na fragilidade nas peças, cuja fragmentação foi observada em sua manipulação. O RFQ liberou uma quantidade consideravelmente maior de gases durante a queima, os quais foram possivelmente expulsos a uma taxa maior do que a adequada, causando as fragilizações nos corpos de prova. Com isso, e devido à possível maior formação de poros quando comparado com os corpos de prova contendo argila (hipótese a ser comprovada no próximo teste), observaram-se essas diferenças estruturais.

A Tabela 6 apresenta os valores calculados de retração total (R_T) para os corpos de prova.

Tabela 6: Resultados de R_T para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	R_T (%)	#	R_T (%)	#	R_T (%)	#	R_T (%)	#	R_T (%)
1	0,36	11	0,73	21	0,85	31	1,08	41	11,61
2	0,49	12	0,72	22	0,97	32	0,85	42	12,26
3	0,24	13	0,97	23	0,96	33	1,09	43	11,89
4	0,60	14	0,48	24	0,48	34	1,33	44	12,09
5	0,24	15	0,97	25	0,97	35	0,60	45	12,80
6	0,36	16	0,48	26	1,08	36	1,08	46	11,54
7	0,48	17	0,73	27	1,21	37	0,97	47	12,48
8	0,49	18	0,73	28	1,21	38	0,61	48	12,17
9	0,48	19	0,60	29	0,96	39	0,96	49	11,99
10	0,24	20	0,60	30	0,96	40	1,09	50	12,91
Média/ Desvio- padrão	0,40/ 0,13	Média/ Desvio- padrão	0,70/ 0,17	Média/ Desvio- padrão	0,97/ 0,21	Média/ Desvio- padrão	0,96/ 0,23	Média/ Desvio- padrão	12,17/ 0,46

Os resultados para R_T dos corpos de prova seguiram o mesmo padrão dos resultados de R_L , e como as duas dimensões onde foram avaliadas as retrações são dimensões padronizadas pelo molde utilizado, uma vez que a prensagem realizada foi uniaxial, podem ser explicados da mesma forma, já que se trata do mesmo tipo de fenômeno.

Porosidade Aparente (P_A), Absorção de Água (A_A) e Densidade (D) dos corpos de prova

As medidas utilizadas para determinação do percentual de absorção de água (A_A), porosidade aparente (P_A) e densidade (D) dos corpos de prova foram realizadas de acordo com procedimento descrito.

Todos estes resultados estão relacionados entre si, uma vez que a massa da água que penetra nas peças o faz através dos poros presentes na estrutura, e a densidade é calculada utilizando estes fatores. Com isto, todos estes testes acabam, de certa forma, avaliando a eficiência da sinterização do processo para as peças, uma vez que a minimização dos poros acontece nesta etapa, embora o teste de porosidade aparente dê um resultado que é relacionado diretamente a esse fator.

A Tabela 7 apresenta os resultados de absorção de água nos corpos de prova avaliados.

Tabela 7: Resultados de A_A para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	A_A (%)	#	A_A (%)	#	A_A (%)	#	A_A (%)	#	A_A (%)
1	12,76	11	15,06	21	18,73	31	20,48	41	47,66
2	12,47	12	15,46	22	18,56	32	20,82	42	-
3	13,35	13	15,26	23	19,09	33	21,12	43	43,54
4	13,08	14	15,26	24	18,88	34	20,49	44	-
5	13,48	15	15,34	25	18,66	35	20,73	45	48,68
6	13,21	16	15,15	26	18,99	36	20,27	46	-
7	13,21	17	15,01	27	18,44	37	20,57	47	42,66
8	13,82	18	16,02	28	18,75	38	20,54	48	-
9	12,65	19	14,49	29	19,44	39	19,88	49	40,14
10	12,84	20	15,99	30	18,11	40	20,81	50	-
Média/ Desvio- padrão	13,09/ 0,41	Média/ Desvio- padrão	15,30/ 0,45	Média/ Desvio- padrão	18,76/ 0,37	Média/ Desvio- padrão	20,57/ 0,34	Média/ Desvio- padrão	44,54/ 3,56

Ao realizar a imersão dos corpos de prova em água quente, conforme o método, é observado um borbulhamento intenso, ocasionado pela liberação de ar presente nas estruturas das peças.

Os corpos de prova compostos unicamente por argila apresentaram a menor média de percentual água absorvida quando comparados aos demais corpos compostos por argila e resíduo. Esta diferença pode estar relacionada à presença do resíduo, que, embora tenha gerado maiores médias de retração para as peças, deixou-as com poros maiores ou em maior quantidade. Uma explicação para este fato é que o resíduo perdeu mais compostos durante o aquecimento e a programação de temperatura utilizada no cozimento não foi suficiente para uma sinterização mais completa dos compostos presentes em sua composição, deixando espaços entre as partículas. A influência do efeito do resíduo é evidenciada pela considerável

diferença entre os valores médios de A_A para as estruturas a 5%, 10% e 15% de resíduo em sua concentração, que não sofreram tanta variação na média de retração.

No caso dos corpos de prova compostos por 100% de RFQ, os testes foram realizados somente para metade das peças devido à possibilidade de fragmentação durante o aquecimento em água, prejudicando os testes posteriores. Para estes corpos, foi observada também a liberação de ar presente na estrutura das peças, mas com um borbulhamento menos intenso do que nas peças contendo somente argila ou argila e resíduo. Esta redução da intensidade pode estar relacionada à facilidade de ocupação das estruturas pela água, ou seja, o corpo de prova possui poros maiores ou mais superficiais do que nas demais estruturas, sendo responsável pela absorção de 44% de água em sua estrutura. A Tabela 7 apresenta os resultados de P_A nos corpos de prova avaliados.

Tabela 8: Resultados de P_A para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	P_A (%)	#	P_A (%)	#	P_A (%)	#	P_A (%)	#	P_A (%)
1	26,38	11	28,26	21	33,30	31	34,98	41	53,84
2	24,54	12	28,80	22	33,10	32	35,42	42	-
3	25,86	13	28,47	23	33,65	33	35,86	43	51,72
4	25,54	14	28,88	24	33,45	34	35,17	44	-
5	26,02	15	28,60	25	33,05	35	35,36	45	55,67
6	25,75	16	28,32	26	33,51	36	34,97	46	-
7	25,82	17	28,76	27	33,09	37	35,28	47	51,48
8	26,53	18	29,53	28	33,21	38	35,29	48	-
9	24,84	19	27,64	29	34,21	39	34,71	49	50,28
10	23,04	20	29,39	30	32,55	40	35,53	50	-
Média/ Desvio- padrão	25,43/ 1,04	Média/ Desvio- padrão	28,67/ 0,55	Média/ Desvio- padrão	33,31/ 0,44	Média/ Desvio- padrão	35,26/ 0,32	Média/ Desvio- padrão	52,60/ 2,14

O teste de P_A é realizado concomitantemente ao teste de A_A , uma vez que é realizada a imersão a quente para os dois testes e as medidas de peso úmido (P_U) e peso seco (P_S) são tomadas. Apesar disso eles diferem em termos de procedimento devido a utilização do aparato de Arquimedes para determinação do peso imerso (P_I), utilizando o conceito de empuxo, permitindo o cálculo da porosidade aparente.

Os resultados obtidos para este teste seguiram o mesmo padrão dos resultados de absorção de água: o aumento dos valores da P_A seguindo o aumento da quantidade de resíduo na composição dos corpos de prova. Como explicado, a presença de resíduo ocasiona a

liberação de gases em seu cozimento, o que propicia a formação de uma maior quantidade de poros, dificultando a sinterização das peças. Assim sendo, quanto maior a quantidade de resíduo, menor foi a diminuição do volume dos poros.

A Tabela 9 apresenta os resultados de densidade (D) para os corpos de prova avaliados.

Tabela 9: Resultados de D para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	D (g/cm ³)	#	D (g/cm ³)	#	D (g/cm ³)	#	D (g/cm ³)	#	D (g/cm ³)
1	2,07	11	1,88	21	1,78	31	1,71	41	1,13
2	1,97	12	1,86	22	1,78	32	1,70	42	-
3	1,94	13	1,86	23	1,76	33	1,70	43	1,19
4	1,95	14	1,89	24	1,77	34	1,72	44	-
5	1,93	15	1,86	25	1,77	35	1,71	45	1,14
6	1,95	16	1,87	26	1,77	36	1,72	46	-
7	1,96	17	1,92	27	1,79	37	1,72	47	1,21
8	1,92	18	1,84	28	1,77	38	1,72	48	-
9	1,96	19	1,91	29	1,76	39	1,75	49	1,25
10	1,79	20	1,84	30	1,80	40	1,71	50	-
Média/Desvio-padrão	1,94/0,07	Média/Desvio-padrão	1,87/0,03	Média/Desvio-padrão	1,78/0,01	Média/Desvio-padrão	1,71/0,01	Média/Desvio-padrão	1,18/0,05

A densidade é calculada através da relação entre porosidade aparente e absorção aparente; portanto, aqui também é esperado que os resultados sigam um padrão próximo aos demais testes realizados. Entretanto, como a densidade é a relação entre a massa de um determinado material e seu volume, conforme a compactação das peças aumenta, desproporcionalmente aos índices de A_A e P_A , a densidade aumentará. Isso significa dizer que, quanto menor a porcentagem de poros e água absorvida pelas peças, maior será a densidade do corpo de prova avaliado. As informações de R_T e R_L também são relevantes neste raciocínio; porém, conforme explicado, como as porosidades aparentes e percentual de absorção de água aumentaram pela maior liberação de compostos gases pelo rejeito, as retrações observadas não influem neste fator de compactação.

Com isso, as densidades médias observadas para os corpos de prova seguem um padrão decrescente conforme aumenta a concentração de resíduo nas peças.

Teste de tensão de ruptura a flexão (TRF)

O teste de tensão a ruptura a flexão avalia a resistência dos corpos de prova ao se aplicar tensão sobre eles. Uma vez que eles simulam peças produzidas para uso na construção civil, torna-se de extrema importância avaliar esta propriedade, de modo a garantir a qualidade necessária para comercialização e uso. A Tabela 10 apresenta os resultados para o módulo de tensão de ruptura (TRF) para os corpos de prova avaliados.

Tabela 10: Resultados de TRF para os corpos de prova avaliados.

100% Argila		95% Argila + 5% RFQ		90% Argila + 10% RFQ		85% Argila + 15% RFQ		100% RFQ	
#	TRF (kgf/cm ²)	#	TRF (kgf/cm ²)	#	TRF (kgf/cm ²)	#	TRF (kgf/cm ²)	#	TRF (kgf/cm ²)
1	27,66	11	13,86	21	17,61	31	16,29	41	4,01
2	26,90	12	15,89	22	18,67	32	14,12	42	1,40
3	24,25	13	17,73	23	10,07	33	13,25	43	1,89
4	23,64	14	14,94	24	11,57	34	14,80	44	-
5	20,88	15	21,22	25	17,76	35	13,19	45	-
6	23,99	16	16,68	26	8,39	36	14,37	46	-
7	24,82	17	16,06	27	15,98	37	14,69	47	-
8	28,89	18	15,14	28	17,45	38	17,97	48	-
9	24,89	19	17,23	29	14,69	39	15,39	49	-
10	24,31	20	18,68	30	13,62	40	15,61	50	-
Média/ Desvio- padrão	25,02/ 2,28	Média/ Desvio- padrão	16,74/ 2,12	Média/ Desvio- padrão	14,58/ 3,03	Média/ Desvio- padrão	14,97/ 1,44	Média/ Desvio- padrão	2,44/ 1,39

Como pode-se observar através dos resultados apresentados, os corpos de prova com 100% de argila novamente apresentaram os melhores resultados para o teste avaliado, com uma resistência mais alta do que os demais corpos de prova, cuja resistência vai decrescendo conforme aumenta a concentração de resíduo nas peças. Embora os corpos de prova compostos por argila e resíduo não apresentaram defeitos aparentes, a fragilidade decorrente desta mudança na composição fica evidente ao longo dos testes realizados, apontando para uma maior porosidade e menor resistência à flexão, como resultados da presença do resíduo, com uma característica influenciando na outra.

Já para as barrinhas compostas totalmente pelo resíduo, a partir da avaliação visual já se esperava que os resultados obtidos para este teste fossem os piores entre os observados. Como só metade das barrinhas confeccionadas foram anteriormente submetidas aos testes que utilizavam a imersão a quente, nesta etapa de testes foi possível utilizar tanto estas peças como

as que não estavam sob qualquer influência estrutural decorrente da imersão; isto foi organizado de modo que se pudesse também avaliar se isto teria alguma influência nos resultados. Entretanto, nenhuma mudança relevante foi observada, uma vez que os resultados já eram bastante baixos e próximos. Com isso, somente algumas das barrinhas foram avaliadas neste teste, que logo foi abandonado pois tornou-se claro que não haveria possibilidade de estudo de viabilização de uso das barrinhas com esta composição.

IV.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise visual das peças realizada a olho nu detecta algumas falhas presentes em suas estruturas, mas não permite que defeitos menores sejam percebidos. A análise destes defeitos microscópicos, portanto, é de muita importância para a compreensão da correlação entre microestruturas, seus defeitos e propriedades.

A análise da superfície fraturada e da não fraturada foi realizada para os corpos de prova com as composições de 100% de argila, 10% RFQ e 100% RFQ em ampliações de 100 e 250 vezes. As Figuras 29, 30 e 31 apresentam as micrografias das superfícies fraturada e não-fraturada para os corpos de prova contendo 100% argila, 10% RFQ e 100% RFQ.

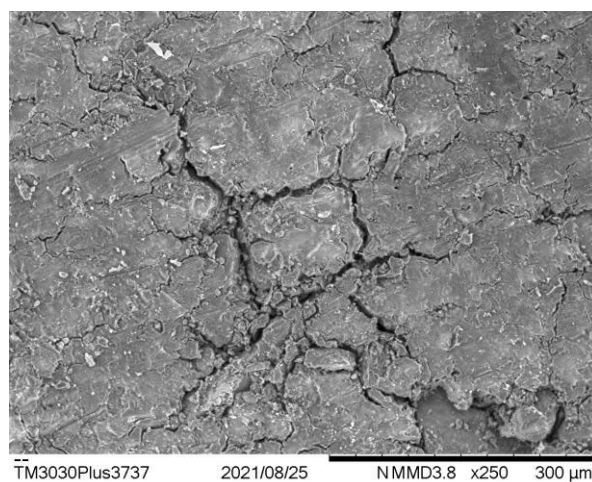
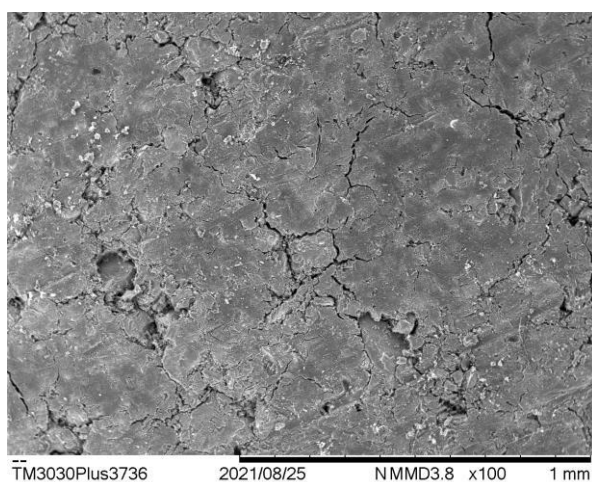
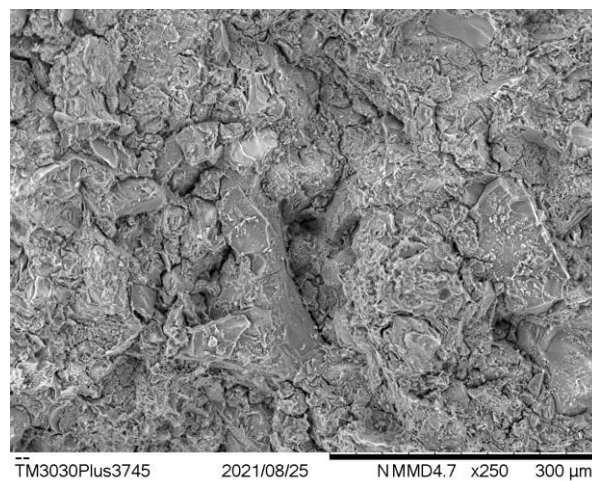
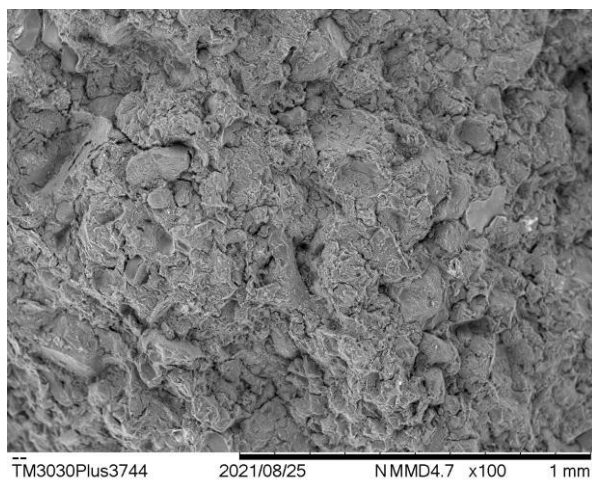


Figura 29: Corpos Micrografias eletrônicas da superfície fraturada (superior) e não fraturada (inferior) do corpo de prova 100% argila (ampliações de 100 e 250x).

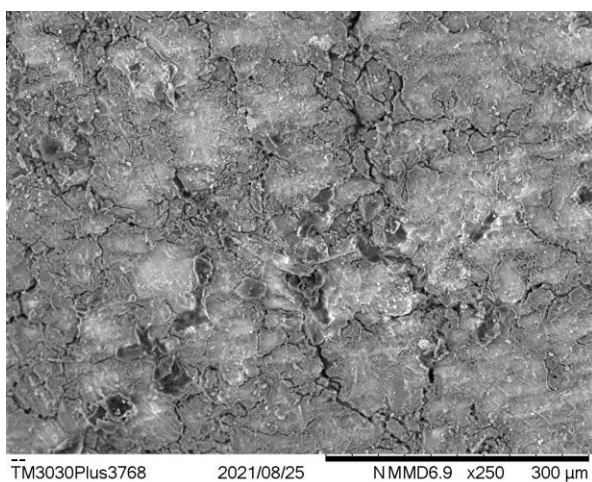
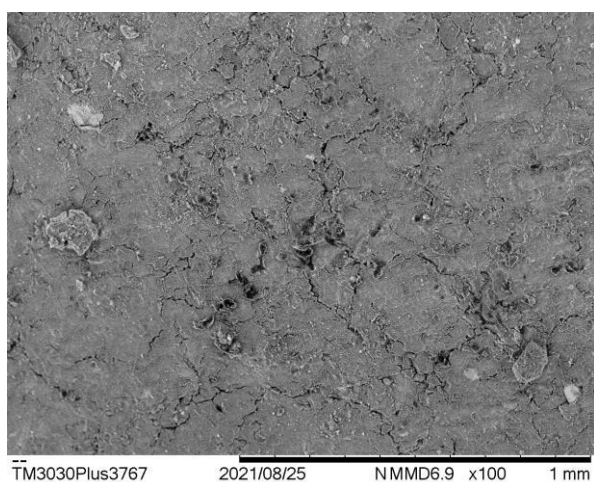
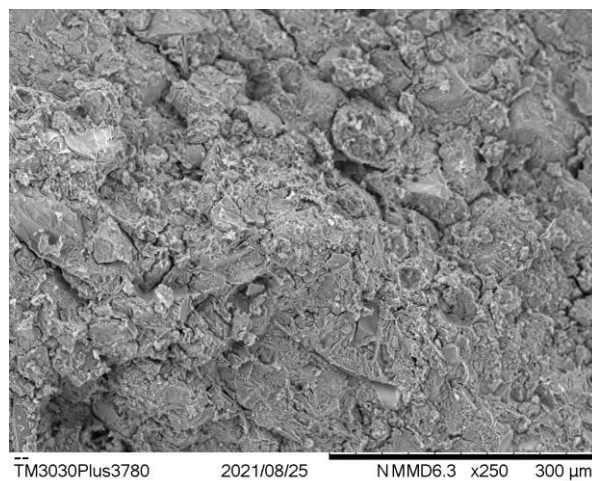
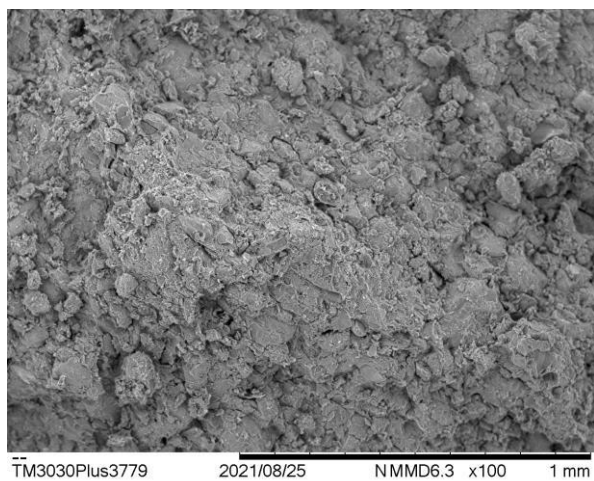


Figura 30: Micrografias eletrônicas da superfície fraturada (superior) e não fraturada (inferior) do corpo de prova 10% RFQ (ampliações de 100 e 250x).

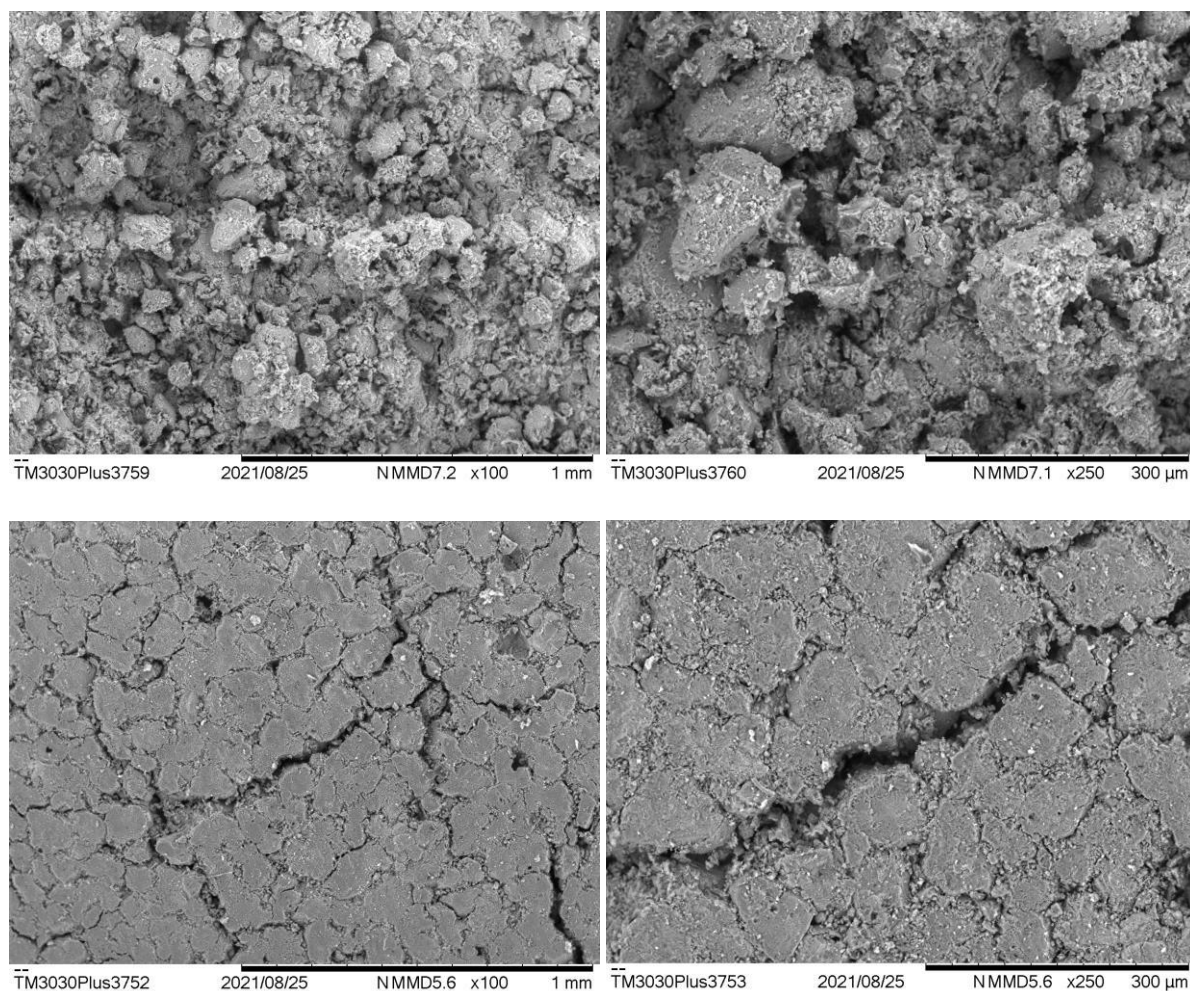


Figura 31: Micrografias eletrônicas da superfície fraturada (superior) e não fraturada (inferior) do corpo de prova 100% RFQ (ampliações de 100 e 250x).

É possível observar que os corpos de prova nas concentrações de 0% RFQ e 10% RFQ, apresentam uma microestrutura superficial com falhas intergranulares aparentes, pouco rugosa e com alguns poros abertos (conectados à superfície). A parte interna é pouco grosseira, com textura rugosa e com certo grau de porosidade.

Para o material cerâmico com 100% RFQ, é possível observar a presença de poros abertos e muitas falhas intergranulares e transgranulares. A região interna é caracterizada pelas elevadas rugosidade e porosidade interconectada, sendo muito irregular em comparação com as micrografias do material com 0% e 10% RFQ. A elevada quantidade de poros indica um baixo grau ou nenhum de sinterização do resíduo físico-químico, o que prejudicou a resistência mecânica do material.

Capítulo V - Conclusão

Por meio da análise de Fluorescência de Raios X (FRX), tanto a argila terracota quanto o resíduo físico-químico estudado tiveram sua composição química caracterizada na forma de óxidos. A argila apresentou composição que, de acordo com a literatura, exhibe os principais óxidos que compõem os argilominerais, através dos aluminossilicatos: SiO_2 (24,6%) e Al_2O_3 (55,5%). O resíduo físico-químico apresentou composição majoritária de Al_2O_3 (43,5%) e SO_3 (4,38%). Esse resultado indica a presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sal utilizado pela empresa como coagulante na ETE.

A análise de Difração de Raios X (DRX) permitiu observar as seguintes fases mineralógicas na argila: caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e quartzo (SiO_2), minerais predominantes nos materiais argilosos. Esse resultado corrobora com a análise de FRX, já que a caulinita possui alumínio e silício e o quartzo possui silício em sua composição mineralógica. A análise de DRX do resíduo não foi possível a identificação de fase cristalina, sendo este proeminentemente amorfo.

A realização das análises térmicas possibilitou compreender o comportamento da argila e do resíduo com o aumento da temperatura, que funciona como uma simulação do processo de queima, assim como as perdas ocorridas através da liberação de compostos em fase gasosa, como H_2O e CO_2 , e a modificação de compostos presentes em sua composição, como a metacaulinita. Os resultados de TG-MS permitiram realizar a identificação dos compostos liberados com segurança; e, associado à técnica de Fluorescência de Raios-X, pode-se sugerir as modificações que ocorrem no meio devido ao conhecimento de quais espécies químicas estão presentes ao final do processo.

Com relação ao comparativo de resistência dos corpos de prova, possibilitado pela variação de teores de resíduo estudados, é possível observar que a presença de resíduo em maior concentração afeta a resistência mecânica dos corpos de prova, além de aumentar sua porosidade e reduzir sua densidade, de forma quase proporcional ao seu teor na composição. Para os corpos compostos totalmente pelo resíduo, os resultados não se mostraram satisfatórios, eliminando a possibilidade de substituição total da argila por ele na condição em que foi utilizado (seco, porém não queimado). Entretanto, no caso da substituição parcial, embora as peças não apresentem a mesma resistência mecânica, elas obtiveram desempenhos bastante próximos dos valores dos corpos de prova compostos totalmente por argila.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou as diferenças estruturais entre a superfície e a região de fratura dos corpos de prova com diferentes concentrações de RFQ. Os corpos de prova com 0% e 10%RFQ apresentaram menos falhas intergranulares, rugosidade e porosidade aberta em relação aos corpos com 100%RFQ. Comparativamente, o corpo de prova com 0%RFQ (100% de argila) apresenta baixo grau de defeitos microestruturais, visto que o material sofre sinterização. Enquanto que a grande quantidade de poros indica um baixo grau ou nenhum de sinterização do resíduo físico-químico. Ressalta-se que elevada quantidade de defeitos na microestrutura induziu uma menor resistência mecânica à medida que se aumentava a concentração de RFQ.

Assim, uma vez que o objetivo principal deste trabalho era avaliar a viabilidade de aplicação do RFQ como matéria-prima substituinte parcial ou total à argila na produção de cerâmica vermelha, pode-se concluir que:

- A composição parcial de RFQ (até concentração de 10%) em corpos cerâmicos é possível, embora a peça mostre-se menos resistente. Desta forma, seria aconselhável restringir seu uso, indicando-o somente em casos em que as características apresentadas pelo material não comprometam a integridade física da estrutura que o utiliza. Adotando esta medida, é possível manter o apelo ambiental que a utilização do rejeito proporciona, evitando seu descarte e contribuindo também para uma redução na exploração de argila.
- A substituição total da argila pelo RFQ tal qual utilizado não é aconselhada, uma vez que sua perda de massa é considerável e isto afeta sua resistência mecânica;
- É possível que a utilização do RFQ após queima seja mais viável como alternativa, uma vez que sua perda de massa durante este processo prejudica sua resistência; desta forma, este problema seria parcialmente evitado.
- Com isso, é possível que exista a possibilidade de utilização de maiores concentrações de RFQ na composição das peças, porém esta mudança precisa ser estudada.

Referências Bibliográficas

- ABCERAM, Informações técnicas – Definição e classificação. 2016. Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em: 09 ago. 2021.
- ABCERAM. Associação Brasileira de Cerâmica. 2016. Disponível em: <<https://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>>. Acesso em: 08 ago. 2021.
- ACERS, American Ceramic Society. *A Brief History of Ceramics and Glass*. (2021). Disponível em: <<https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/brief-history-of-ceramics-and-glass>>. Acesso em: 15.ago. 2021.
- AGUIAR, M.R.M.P; NOVAES, A.C; GUARINO, A.W.S. (2002). *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. Química Nova. V. 25. nº. 25. p. 1145-1154.
- ALBERO, J. L. A. (2000). *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e Sua Aplicação Industrial. Parte II: Compactação*. Cerâmica Industrial. V.5, Nº 6, P. 14-40.
- ALBERO, J. L. A. (2000). *A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e Sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde*. Cerâmica Industrial. V.5, Nº 5, P. 23-28.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, G.; MACHADO, R.; BALDO, J.; B., BOSCHI, A. O. (2002). *Um Método Simples de Caracterização De Argilominerais Por Difração De Raios X*. Cerâmica, v. 48, nº305.
- ALBERS, A., P., F., MELCHIADES, F., G., MACHADO, R., BALDO, J., B., BOSCHI, A., O. (2002). *Um Método Simples de Caracterização De Argilominerais Por Difração De Raios X*. Cerâmica, v. 48, nº305.
- ANICER. Associação Nacional da Indústria Cerâmica. *Cerâmica: a mais antiga das indústrias*. (2015). Disponível em: <<https://www.anicer.com.br/revista-anicer/revista-96/historia/>>. Acesso em: 16.ago. 2021.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES – ANFACER. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/>>.
- BATISTA, V. R.; NASCIMENTO, J. J. S.; LIMA, A. G. B. (2009). *Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental*. Matéria. Rio de Janeiro, v.14, n.4, p. 1088-1100.
- BERGAYA, F.; THENG, B. C. G.; LAGALY, G. *Handbook of clay science. General introduction: Clay, clays minerals and clay science*. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 1. p. 1-18.
- BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. (2007). *Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications*, ISTE.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). *Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)*. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos.html>>. Acesso em 05.set.2021.
- BRASILEIRO, L. L.; MATOS, J. M. E. (2015). *Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil*. Cerâmica, 61(358), 178–189.
- BRINDELY, G. W.; BROWN, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, 1st ed., Mineralogical Society: London, 1980.

- BRUNE, C. (2017). *Utilização De Resíduo De Cerâmica Vermelha Como Substituição Parcial Do Cimento Em Concretos* Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil). UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, Ijuí, 2017.
- CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L. C. (2005). Capítulo 28. *Argilas para Cerâmica Vermelha. Rochas e Minerais Industriais* – CETEM/2005.
- CALLISTER, W. D. (2008). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª edição, LTC: São Paulo, p 707.
- CAVALCANTE, W. F. V. (2005). *Aproveitamento De Resíduos Cerâmicos Da Indústria De Louça Sanitária Para Produção De Massas Para Revestimento Cerâmico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil.
- CHENG, Y.; XING, J.; BU, C.; ZHANG, J.; PIAO, G.; HUANG, Y.; XIE, H.; WANG, X. (2019). *Dehydroxylation and Structural Distortion of Kaolinite as a High-Temperature Sorbent in the Furnace*, *Minerals*, 2019, 9(10), p. 587, Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-163X/9/10/587/htm>>
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. (2007). *Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades*. *Química Nova*, 30(1), 146–152.
- COLLATTO, D.; BERGMANN, C. P. (2009). *Emprego de Resíduo de Celulose da Indústria de Papel como Matéria-prima para Fabricação de Material Cerâmico*. *Cerâmica Industrial*, 14 (3).
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA - Brasil) – Resoluções do CONAMA: Resoluções Vigentes, publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012 / Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2012. 1126p.
- FERREIRA, C. J.; BROLLO, M. J.; UMMUS, M. E.; NERY, T. D. (2008). *Indicadores e quantificação da degradação ambiental em áreas mineradas*. Ubatuba (SP). *Revista Brasileira de Geociências*. v. 38(1), p. 141-152, 2008.
- FONSECA, M. G. da; AIROLDI, C. (2003). *Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos*. *Química Nova*, 26(5), 699–707.
- GAIDZINSKI, R. *Estudo do Sazonamento de Argilas para a Utilização na Indústria Cerâmica*. (2006). Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ.
- GOMES, C. F. (1988). *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1988.
- GOMES, F. P. S. (2016). *Valorização de resíduo de cinza de serragem de madeira na produção de piso cerâmico vitrificado*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.
- HEIDER, M. (2014) *Cerâmica Vermelha E Sustentabilidade* – In The Mine. Disponível em: <<https://www.inthemine.com.br/site/ceramica-vermelha-e-sustentabilidade/>>. Acesso em 04.out.2021.
- IONASHIRO, M. (2004). *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 82 p.
- IPEA. CENTRO DE PESQUISA EM CIÊNCIA, TECNOLOGIA E SOCIEDADE (2020). *Resíduos sólidos urbanos no Brasil: desafios tecnológicos, políticos e econômicos*. Disponível em:

<<https://www.ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/artigos/artigos/217-residuos-solidos-urbanos-no-brasil-desafios-tecnologicos-politicos-e-economicos>>. Acesso em: 06.set.2021.

JUNIOR, W. M.; OLIVEIRA, R. F. (2021). *Utilização do Resíduo Cerâmico na Indústria*. GETEC, v.10, n.30, p.71-89/2021

KARPINSKI, L.; PANDOLFO, A., REINEHER, R.; GUIMARÃES, J.; PANDOLFO, L.; KUREK, J. (2009). *Gestão diferenciada de resíduos da construção civil – Uma abordagem ambiental*. EdIPUCRS, Porto Alegre.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. (1976). *Introduction to Ceramics*, Wiley-Interscience, 2^o ed, New York, 1032p.

MACEDO, R. S. (1996). *Estudo das matérias-primas e tijolos cerâmicos furados produzidos no Estado da Paraíba*. Campina Grande-PB, 200p. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

MAIA, F. S. (2012). *Avaliação de massas cerâmicas, processamento e propriedades dos produtos de cerâmica vermelha do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes*. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, RJ.

MÁS, E. (2002). *Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha*. Editora Polo produções Ltda, São Paulo. 33-48.

MÁS, E. (2005). *A Queima Cerâmica Forno a Forno*. São Paulo, SP, Brasil, Polo Produções, 99p.

MATIAS, G. M. L. (2014). *Argamassas de Reabilitação com Resíduos de Cerâmica*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 341 f.

MEDEIROS, E. N. M. (2006). *Sistema de Gestão de Qualidade na Indústria Cerâmica Vermelha – Estudo de Caso de uma Indústria que Abastece o Mercado de Brasília*. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil). Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. (2002). *O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313.

MITCHELL, J. K.; SOGA, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd Ed., New York, p. 56–62.

MORAIS, D. M.; SPOSTO, R. M. *Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que Abastecem o Mercado do Distrito Federal*. *Cerâmica Industrial*, v.11, n. (5/6), p. 35- 38, 2006.

MORAIS, G. M. D. (2006). *Diagnóstico da Deposição Clandestina de Resíduos de Construção e Demolição em Bairros Periféricos de Uberlândia: subsídios para uma gestão sustentável*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

MORAIS, R. M.; SICHIERI, E. P.; PAWLICK, A. A. (2001). *Propriedades mecânicas de revestimentos cerâmicos contendo adições de resíduos sólidos queimados*. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45^o, revestimentos cerâmicos, 008. Santa Catarina.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. M. (2002). *As matérias-primas cerâmicas - Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos*. *Cerâmica Industrial*. 6 (2): 28-39.

- MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. (2004). *As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: Argilas e Caulins*. Cerâmica Industrial. 9 (2): 33-46.
- MURRAY, H. H. *Applied clay mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*. volume 2, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, 180 + viii pp.
- NASCIMENTO-DIAS, B. L. do, OLIVEIRA, D. F., ANJOS, M. J. dos. (2017). *A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 39(4).
- NASCIMENTO-DIAS, B. L. do; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. dos. (2017). *A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 39(4).
- NORTON, M. G.; CARTER, C. B. (2013). *Ceramic Materials Science and Engineering, 2nd Edition*, Springer, New York, USA, págs. 4, 15-18.
- OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. (2015). *Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos, 2ª edição*, Editora UFSC: Florianópolis.
- OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. (2004). *Análise do impacto ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha*. Cerâmica 50 (315), p. 185-189.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. (2008); *Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização*, Cerâmica, v. 54, p. 213-226., 2008.
- PINTO, T. P. (2005). *Gestão ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do Sinduscon-SP*. São Paulo: Obra Limpa: I&T: Sinduscon-SP.
- PRADO FILHO, H. R. (2014). *Impactos sociais e ambientais das olarias*. QUALIDADE'S ONLINE BLOG. Disponível em < <https://qualidadeonline.wordpress.com/2014/10/12/impactos-sociais-e-ambientais-das-olarias/>>. Acesso em 03.out.2021.
- RAAD, H. J. (2008). *Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de concretos refratários aluminosos*. 151 p., Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.
- REED, J. S. (1995). *Principles of ceramics processing*. 2ª. Edição, Wiley, New York.
- REIS, J. P. (2007). *Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de tijolos*, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Santa Catarina, Joinville.
- RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. (2003). *Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas cerâmicas vermelhas*. Cerâmica industrial- janeiro/fevereiro. P. 37-42
- Roteiro de Aulas Práticas de Processos Inorgânicos Experimental (2019). Departamento de Processos Inorgânicos, Escola de Química – UFRJ.
- ROUX, V.; de MIROSCHEJ, P. (2009). *Revisiting the History of the Potter's Wheel in the Southern Levant*. Levant, 41(2), 155–173.
- SALES, A. T. C.; ALFERES FILHO, R. dos S. (2014) *Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto*. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 14, n. 1, p. 113-125, jan./mar. 2014.
- SANTOS, P. de S. *Ciência e Tecnologia de Argilas* - Volume 1. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1989.

- SANTOS, P. de S. *Ciência e Tecnologia de Argilas* - Volume 2. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1992b.
- SANTOS, P. de S. *Ciência e tecnologia de Argilas* - Volume 3. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1992a.
- SCALCO, J. P.; FERREIRA, G. C. (2013). *Impactos Ambientais Da Mineração De Argila Para Cerâmica Vermelha Na Sub-Bacia Do Ribeirão Jacutinga – Rio Claro E Corumbataí (Sp)*. Geociências, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 760-769.
- Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM) - Ministério de Minas e Energia. *Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos*. (2018) Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/anuario-estatistico-do-setor-de-nao-metalicos-2017-base-2016-1.pdf>>
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. (2021). Disponível em: <<https://www.cprm.gov.br/>>
- SHREVE, R. N. *Indústrias de processos químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
- SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. (1998). *Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação*. Cerâmica. V 44, nº 289.
- SILVA, M. M. P. (2006). Avaliação de perdas de blocos cerâmicos em Pernambuco: da indústria ao canteiro de obras. Dissertação (Mestrado) – Universidade Católica de Pernambuco. Pernambuco.
- SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; MELLO, F. D. (1999). *Estudo da Aplicação da Argila e Cinzas de Carvão como Matérias-Primas Cerâmicas*. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43º, revestimentos cerâmicos, 128. Santa Catarina.
- SOARES, A. G. (2009). *Prospecção de Resíduos a serem utilizados na produção de blocos cerâmicos*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de SP, São Paulo- SP, 74 p.
- SOARES, J. M. D.; TOMAZETTI, R. R.; TAVARES, R.B.; PINHEIRO, I. S. (2004). *Panorama Sócio-econômico das Indústrias de Cerâmica vermelha da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul*. Cerâmica Industrial, v. 9, p. 39-46.
- SOUTO, F. A. F. (2009). *Avaliação das características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima utilizada na indústria de cerâmica vermelha nos municípios de Macapá e Santana-AP*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém-PA.
- SOUZA, A. E. (2008). *Argilominerais: Influência dos Aditivos (Cinza de Bagaço de Cana -de-açúcar e Rocha Sedimentar) no Processo de Sinterização*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, POSMAT/UNESP, Bauru, SP, Brasil.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. Química Nova. V.32. n.3, p. 809-817, 2009.
- VAN VLACK, L. H. (1973). *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 318 p.

VELDE, B. *Introduction to Clay Minerals. Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance*. Chapman and Hall, London, 1992.

WR CERÂMICA. (2021). Informação pessoal obtida atrás do fale conosco da empresa. Disponível em: <<https://wrceramica.com.br/contato.php>>. Acesso em: 12 ago. 2021.

WU, X., Zhang, C.; GOLDBERG, P., COHEN, D., PAN, Y., ARPIN, T., & BAR-YOSEF, O. (2012). *Early Pottery at 20,000 Years Ago in Xianrendong Cave, China*. Science, 336(6089), 1696–1700.

APÊNDICE A – Medidas dos Corpos de Prova

1. Corpos de prova 1 a 10: 100% argila, 0% RFQ

Tabela 11: Medidas dos corpos de prova conformados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
1	20,90	20,70	20,80	0,14	59,30	57,50	58,40	1,27	7,40	7,55	7,40	7,45	0,09
2	20,65	20,60	20,63	0,04	59,70	59,65	59,68	0,04	7,00	8,20	7,60	7,60	0,60
3	20,70	20,50	20,60	0,14	59,60	59,60	59,60	0,00	7,90	8,15	7,80	7,95	0,18
4	20,60	20,75	20,68	0,11	59,00	59,80	59,40	0,57	7,90	8,30	7,80	8,00	0,26
5	20,60	20,70	20,65	0,07	59,60	59,70	59,65	0,07	7,50	8,25	7,70	7,82	0,39
6	20,65	20,60	20,63	0,04	59,55	59,50	59,53	0,04	7,85	7,65	7,30	7,60	0,28
7	20,65	20,75	20,70	0,07	59,70	59,70	59,70	0,00	7,85	7,90	7,90	7,88	0,03
8	20,75	20,60	20,68	0,11	59,50	59,50	59,50	0,00	7,35	7,60	7,80	7,58	0,23
9	20,65	20,75	20,70	0,07	59,70	59,70	59,70	0,00	7,80	7,60	7,50	7,63	0,15
10	20,75	20,75	20,75	0,00	59,70	59,65	59,68	0,04	8,10	8,00	7,70	7,93	0,21

Tabela 12: Medidas dos corpos de prova secos.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
1	20,60	20,75	20,68	0,11	59,40	58,30	58,85	0,78	7,60	7,45	7,40	7,48	0,10
2	20,55	20,60	20,58	0,04	59,50	59,40	59,45	0,07	7,00	8,10	7,80	7,63	0,57
3	20,60	20,50	20,55	0,07	59,55	59,45	59,50	0,07	7,75	8,10	8,10	7,98	0,20
4	20,65	20,70	20,68	0,04	59,10	59,55	59,33	0,32	7,85	8,30	7,60	7,92	0,35
5	20,50	20,65	20,58	0,11	59,50	59,45	59,48	0,04	7,60	8,10	7,70	7,80	0,26
6	20,60	20,50	20,55	0,07	59,35	59,20	59,28	0,11	8,10	7,60	7,40	7,70	0,36
7	20,60	20,65	20,63	0,04	59,60	59,50	59,55	0,07	7,90	7,90	7,85	7,88	0,03
8	20,60	20,50	20,55	0,07	59,20	59,15	59,18	0,04	7,65	7,50	7,70	7,62	0,10
9	20,60	20,65	20,63	0,04	59,55	59,55	59,55	0,00	7,85	7,60	7,50	7,65	0,18
10	20,55	20,65	20,60	0,07	59,40	59,40	59,40	0,00	8,05	8,00	7,90	7,98	0,08

Tabela 13: Medidas dos corpos de prova queimados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
1	20,55	20,65	20,60	0,07	59,55	58,15	58,85	0,99	7,45	7,45	7,20	7,37	0,14
2	20,50	20,45	20,48	0,04	59,10	59,10	59,10	0,00	7,05	8,00	7,70	7,58	0,49
3	20,50	20,50	20,50	0,00	59,25	59,20	59,23	0,04	7,70	7,95	8,00	7,88	0,16
4	20,60	20,50	20,55	0,07	59,30	59,25	59,28	0,04	7,70	8,20	7,60	7,83	0,32
5	20,50	20,55	20,53	0,04	59,35	59,30	59,33	0,04	7,80	8,05	7,60	7,82	0,23
6	20,45	20,50	20,48	0,04	59,05	58,90	58,98	0,11	8,00	7,50	7,30	7,60	0,36
7	20,50	20,55	20,53	0,04	59,30	59,20	59,25	0,07	7,85	7,80	8,00	7,88	0,10
8	20,40	20,50	20,45	0,07	58,90	58,70	58,80	0,14	7,55	7,45	7,80	7,60	0,18
9	20,50	20,55	20,53	0,04	59,15	59,25	59,20	0,07	7,85	7,60	7,40	7,62	0,23
10	20,50	20,60	20,55	0,07	59,20	59,15	59,18	0,04	8,00	7,85	7,60	7,82	0,20

2. Corpos de prova 11 a 20: 95% argila, 5% RFQ

Tabela 14: Medidas dos corpos de prova conformados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
11	20,80	20,75	20,78	0,04	59,90	59,90	59,90	0,00	7,70	7,85	8,00	7,85	0,15
12	20,75	20,80	20,78	0,04	59,90	60,00	59,95	0,07	8,20	8,10	7,70	8,00	0,26
13	20,70	20,80	20,75	0,07	60,00	59,75	59,88	0,18	8,30	8,15	8,00	8,15	0,15
14	20,80	20,90	20,85	0,07	59,75	59,75	59,75	0,00	7,80	8,00	8,30	8,03	0,25
15	20,75	20,70	20,73	0,04	59,80	59,80	59,80	0,00	7,45	7,90	8,55	7,97	0,55
16	20,70	20,65	20,68	0,04	59,85	59,80	59,83	0,04	7,95	8,00	7,90	7,95	0,05
17	20,80	20,70	20,75	0,07	59,90	59,80	59,85	0,07	8,10	8,00	7,75	7,95	0,18
18	20,75	20,70	20,73	0,04	59,80	59,85	59,83	0,04	7,70	8,15	8,70	8,18	0,50
19	20,75	20,70	20,73	0,04	59,80	59,70	59,75	0,07	8,15	7,75	7,40	7,77	0,38
20	20,90	20,80	20,85	0,07	59,85	59,90	59,88	0,04	7,60	8,20	8,00	7,93	0,31

Tabela 15: Medidas dos corpos de prova secos.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
11	20,70	20,65	20,68	0,04	59,60	59,55	59,58	0,04	7,75	7,95	8,05	7,92	0,15
12	20,70	20,70	20,70	0,00	59,65	59,70	59,68	0,04	8,35	8,00	8,00	8,12	0,20
13	20,60	20,70	20,65	0,07	59,65	59,40	59,53	0,18	8,30	8,00	8,00	8,10	0,17
14	20,70	20,75	20,73	0,04	59,40	59,40	59,40	0,00	8,10	8,00	8,10	8,07	0,06
15	20,80	20,65	20,73	0,11	59,65	59,60	59,63	0,04	7,40	8,00	8,50	7,97	0,55
16	20,65	20,60	20,63	0,04	59,65	59,65	59,65	0,00	8,00	8,00	7,90	7,97	0,06
17	20,70	20,60	20,65	0,07	59,60	59,45	59,53	0,11	8,00	7,90	7,70	7,87	0,15
18	20,70	20,60	20,65	0,07	59,60	59,50	59,55	0,07	7,50	8,05	8,55	8,03	0,53
19	20,70	20,70	20,70	0,00	59,60	59,55	59,58	0,04	8,20	7,70	7,40	7,77	0,40
20	20,75	20,70	20,73	0,04	59,55	59,60	59,58	0,04	7,50	8,05	8,80	8,12	0,65

Tabela 16: Medidas dos corpos de prova queimados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
11	20,55	20,50	20,53	0,04	59,20	59,35	59,28	0,11	7,60	7,80	8,00	7,80	0,20
12	20,50	20,60	20,55	0,07	59,30	59,35	59,33	0,04	8,20	8,00	7,75	7,98	0,23
13	20,40	20,50	20,45	0,07	59,30	58,95	59,13	0,25	8,30	8,00	7,80	8,03	0,25
14	20,60	20,65	20,63	0,04	59,20	59,10	59,15	0,07	8,10	8,00	8,05	8,05	0,05
15	20,55	20,50	20,53	0,04	59,40	59,30	59,35	0,07	7,35	7,80	8,10	7,75	0,38
16	20,55	20,50	20,53	0,04	59,25	59,30	59,28	0,04	8,00	7,80	7,75	7,85	0,13
17	20,50	20,50	20,50	0,00	59,15	59,10	59,13	0,04	8,20	7,75	7,60	7,85	0,31
18	20,50	20,50	20,50	0,00	59,10	59,15	59,13	0,04	7,75	8,00	8,40	8,05	0,33
19	20,60	20,55	20,58	0,04	59,25	59,20	59,23	0,04	8,00	7,65	7,30	7,65	0,35
20	20,65	20,55	20,60	0,07	59,15	59,20	59,18	0,04	7,45	8,10	8,80	8,12	0,68

3. Corpos de prova 21 a 30: 90% argila, 10% RFQ

Tabela 17: Medidas dos corpos de prova conformados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
21	20,80	20,70	20,75	0,07	60,00	59,95	59,98	0,04	8,45	8,15	7,50	8,03	0,49
22	20,80	20,70	20,75	0,07	59,90	59,95	59,93	0,04	8,50	8,10	7,60	8,07	0,45
23	20,80	20,75	20,78	0,04	60,10	60,05	60,08	0,04	8,40	8,20	7,80	8,13	0,31
24	20,80	20,70	20,75	0,07	60,00	60,00	60,00	0,00	8,45	8,20	7,90	8,18	0,28
25	20,80	20,75	20,78	0,04	60,00	60,00	60,00	0,00	8,10	8,00	8,00	8,03	0,06
26	20,75	20,80	20,78	0,04	60,00	60,10	60,05	0,07	7,60	8,35	8,80	8,25	0,61
27	20,70	20,75	20,73	0,04	59,90	59,90	59,90	0,00	7,70	8,20	8,50	8,13	0,40
28	20,70	20,75	20,73	0,04	59,80	59,90	59,85	0,07	7,90	8,20	8,80	8,30	0,46
29	20,80	20,70	20,75	0,07	60,00	60,00	60,00	0,00	8,50	8,20	7,90	8,20	0,30
30	20,85	20,70	20,78	0,11	60,00	60,10	60,05	0,07	8,30	8,15	8,00	8,15	0,15

Tabela 18: Medidas dos corpos de prova secos.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
21	20,75	20,60	20,68	0,11	59,60	59,55	59,58	0,04	8,85	8,10	7,50	8,15	0,68
22	20,70	20,60	20,65	0,07	59,60	59,60	59,60	0,00	8,50	8,10	7,70	8,10	0,40
23	20,80	20,75	20,78	0,04	60,00	59,90	59,95	0,07	8,40	8,15	7,75	8,10	0,33
24	20,80	20,50	20,65	0,21	60,00	60,00	60,00	0,00	8,55	8,10	7,70	8,12	0,43
25	20,70	20,60	20,65	0,07	59,60	59,55	59,58	0,04	8,30	8,05	8,00	8,12	0,16
26	20,75	20,80	20,78	0,04	60,10	60,05	60,08	0,04	7,70	8,20	8,85	8,25	0,58
27	20,65	20,80	20,73	0,11	59,75	59,65	59,70	0,07	7,70	8,20	8,55	8,15	0,43
28	20,60	20,70	20,65	0,07	59,60	59,85	59,73	0,18	8,00	8,25	8,65	8,30	0,33
29	20,80	20,70	20,75	0,07	59,90	59,90	59,90	0,00	9,10	8,25	7,85	8,40	0,64
30	20,80	20,70	20,75	0,07	59,85	59,90	59,88	0,04	8,20	8,20	8,00	8,13	0,12

Tabela 19: Medidas dos corpos de prova queimados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão	C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão	E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão
21	20,60	20,40	20,50 0,14	59,10	59,05	59,08 0,04	8,75	8,00	7,40	8,05 0,68
22	20,50	20,40	20,45 0,07	59,00	59,00	59,00 0,00	8,30	8,00	7,60	7,97 0,35
23	20,60	20,55	20,58 0,04	59,40	59,40	59,40 0,00	8,30	8,00	7,60	7,97 0,35
24	20,60	20,50	20,55 0,07	59,45	59,40	59,43 0,04	8,45	8,05	7,70	8,07 0,38
25	20,50	20,40	20,45 0,07	59,00	58,90	58,95 0,07	8,15	7,85	7,85	7,95 0,17
26	20,50	20,60	20,55 0,07	59,35	59,55	59,45 0,14	7,50	8,30	8,70	8,17 0,61
27	20,40	20,55	20,48 0,11	59,25	59,00	59,13 0,18	7,60	8,10	8,55	8,08 0,48
28	20,30	20,50	20,40 0,14	59,00	59,05	59,03 0,04	7,90	8,10	8,45	8,15 0,28
29	20,60	20,50	20,55 0,07	59,25	59,30	59,28 0,04	8,85	8,05	7,70	8,20 0,59
30	20,50	20,60	20,55 0,07	59,30	59,15	59,23 0,11	8,15	8,00	7,85	8,00 0,15

4. Corpos de prova 31 a 40: 85% argila, 15% RFQ

Tabela 20: Medidas dos corpos de prova conformados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão	C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão	E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão
31	20,80	20,75	20,78 0,04	59,95	60,00	59,98 0,04	8,30	8,70	8,90	8,63 0,31
32	20,80	20,80	20,80 0,00	59,90	60,05	59,98 0,11	8,45	8,50	8,90	8,62 0,25
33	20,65	20,80	20,73 0,11	59,95	60,00	59,98 0,04	8,20	8,20	8,25	8,22 0,03
34	20,80	20,75	20,78 0,04	60,00	60,00	60,00 0,00	8,50	8,30	8,00	8,27 0,25
35	20,85	21,00	20,93 0,11	60,00	60,00	60,00 0,00	8,55	8,35	8,20	8,37 0,18
36	20,80	20,95	20,88 0,11	59,90	59,96	59,93 0,04	8,30	8,25	8,15	8,23 0,08
37	20,75	20,80	20,78 0,04	59,90	59,95	59,93 0,04	9,05	8,40	8,00	8,48 0,53
38	20,75	20,80	20,78 0,04	60,00	60,10	60,05 0,07	7,90	8,20	8,70	8,27 0,40
39	20,90	20,85	20,88 0,04	59,90	59,90	59,90 0,00	8,50	8,25	8,55	8,43 0,16
40	20,75	20,80	20,78 0,04	59,85	60,05	59,95 0,14	8,70	8,45	8,10	8,42 0,30

Tabela 21: Medidas dos corpos de prova secos

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão	C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão	E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão
31	20,85	20,70	20,78 0,11	59,70	59,75	59,73 0,04	8,40	8,60	8,85	8,62 0,23
32	20,65	20,75	20,70 0,07	59,70	59,75	59,73 0,04	8,40	8,40	8,80	8,53 0,23
33	20,70	20,75	20,73 0,04	59,75	59,75	59,75 0,00	8,15	8,15	8,15	8,15 0,00
34	20,75	20,70	20,73 0,04	59,75	59,75	59,75 0,00	8,45	8,20	8,15	8,27 0,16
35	20,75	20,90	20,83 0,11	59,70	59,70	59,70 0,00	8,55	8,20	8,25	8,33 0,19
36	20,75	20,90	20,83 0,11	59,65	59,60	59,63 0,04	8,20	8,15	8,35	8,23 0,10
37	20,60	20,75	20,68 0,11	59,55	59,60	59,58 0,04	9,00	8,30	8,00	8,43 0,51
38	20,55	20,70	20,63 0,11	59,60	59,75	59,68 0,11	7,80	8,20	8,75	8,25 0,48
39	20,75	20,80	20,78 0,04	59,65	59,75	59,70 0,07	8,40	8,55	8,40	8,45 0,09
40	20,60	20,75	20,68 0,11	59,50	59,65	59,58 0,11	8,70	8,30	8,05	8,35 0,33

Tabela 22: Medidas dos corpos de prova queimados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
31	20,60	20,50	20,55	0,07	59,20	59,10	59,15	0,07	8,20	8,40	8,70	8,43	0,25
32	20,45	20,60	20,53	0,11	59,30	59,25	59,28	0,04	8,30	8,20	8,65	8,38	0,24
33	20,40	20,60	20,50	0,14	59,30	59,05	59,18	0,18	8,05	8,10	8,05	8,07	0,03
34	20,40	20,50	20,45	0,07	59,25	59,20	59,23	0,04	8,35	8,15	8,00	8,17	0,18
35	20,65	20,75	20,70	0,07	59,35	59,40	59,38	0,04	8,45	8,10	8,10	8,22	0,20
36	20,50	20,70	20,60	0,14	59,10	59,10	59,10	0,00	8,15	8,00	8,20	8,12	0,10
37	20,40	20,55	20,48	0,11	59,00	58,85	58,93	0,11	7,55	8,15	8,75	8,15	0,60
38	20,40	20,60	20,50	0,14	59,10	59,00	59,05	0,07	7,55	8,00	8,50	8,02	0,48
39	20,55	20,60	20,58	0,04	59,05	59,00	59,03	0,04	8,25	8,30	8,30	8,28	0,03
40	20,40	20,50	20,45	0,07	59,00	59,00	59,00	0,00	8,45	8,30	8,00	8,25	0,23

5. Corpos de prova 41 a 50: 0% argila, 100% RFQ

Tabela 23: Medidas dos corpos de prova conformados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
41	20,80	20,85	20,83	0,04	60,10	60,20	60,15	0,07	11,60	11,80	11,90	11,77	0,15
42	20,90	21,10	21,00	0,14	60,10	60,15	60,13	0,04	12,00	12,05	11,95	12,00	0,05
43	20,70	20,85	20,78	0,11	60,20	60,25	60,23	0,04	12,25	12,15	11,75	12,05	0,26
44	20,80	20,95	20,88	0,11	60,20	60,10	60,15	0,07	12,00	12,75	12,90	12,55	0,48
45	20,65	20,85	20,75	0,14	60,15	60,10	60,13	0,04	12,05	12,40	13,20	12,55	0,59
46	21,10	20,85	20,98	0,18	60,05	60,10	60,08	0,04	13,00	12,35	11,70	12,35	0,65
47	21,10	21,00	21,05	0,07	60,10	60,15	60,13	0,04	12,70	12,20	11,75	12,22	0,48
48	20,90	20,90	20,90	0,00	60,10	60,05	60,08	0,04	12,20	12,05	12,05	12,10	0,09
49	20,80	20,85	20,83	0,04	60,10	60,05	60,08	0,04	11,70	11,40	11,70	11,60	0,17
50	20,70	20,85	20,78	0,11	60,10	60,00	60,05	0,07	11,70	12,00	12,10	11,93	0,21

Tabela 24B: Medidas dos corpos de prova secos.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
41	20,60	20,75	20,68	0,11	59,70	59,60	59,65	0,07	11,45	11,75	11,85	11,68	0,21
42	20,70	20,90	20,80	0,14	59,65	59,85	59,75	0,14	12,00	11,85	11,95	11,93	0,08
43	20,45	20,75	20,60	0,21	59,75	59,70	59,73	0,04	11,90	12,10	11,65	11,88	0,23
44	20,50	20,85	20,68	0,25	59,75	59,70	59,73	0,04	12,00	12,65	12,80	12,48	0,43
45	20,70	20,70	20,70	0,00	59,80	59,65	59,73	0,11	11,90	12,40	12,90	12,40	0,50
46	20,95	20,65	20,80	0,21	59,55	59,70	59,63	0,11	13,00	12,20	12,60	12,60	0,40
47	20,80	20,85	20,83	0,04	59,70	59,60	59,65	0,07	12,50	12,00	11,70	12,07	0,40
48	20,75	20,75	20,75	0,00	59,75	59,55	59,65	0,14	12,10	11,95	12,05	12,03	0,08
49	20,65	20,65	20,65	0,00	59,55	59,50	59,53	0,04	11,65	11,35	11,35	11,45	0,17
50	20,70	20,75	20,73	0,04	59,60	59,50	59,55	0,07	11,70	11,85	12,00	11,85	0,15

Tabela 25C: Medidas dos corpos de prova queimados.

#	L1 (mm)	L2 (mm)	Lmédio (mm)/ Desvio-padrão		C1 (mm)	C2 (mm)	Cmédio (mm)/ Desvio-padrão		E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	Emédio (mm)/ Desvio-padrão	
41	18,25	18,30	18,28	0,04	53,00	52,65	52,83	0,25	10,10	10,20	10,40	10,23	0,15
42	18,15	18,35	18,25	0,14	53,05	52,60	52,83	0,32	10,30	10,45	10,30	10,35	0,09
43	18,00	18,30	18,15	0,21	53,15	52,55	52,85	0,42	10,50	10,60	10,20	10,43	0,21
44	17,95	18,40	18,18	0,32	53,05	52,60	52,83	0,32	10,35	11,00	11,35	10,90	0,51
45	17,85	18,25	18,05	0,28	52,95	52,25	52,60	0,49	10,35	10,70	11,10	10,72	0,38
46	18,55	18,25	18,40	0,21	53,00	52,85	52,93	0,11	11,15	11,00	10,30	10,82	0,45
47	18,15	18,30	18,23	0,11	52,90	52,35	52,63	0,39	10,85	10,45	9,90	10,40	0,48
48	18,15	18,30	18,23	0,11	53,10	52,35	52,73	0,53	10,40	10,45	10,40	10,42	0,03
49	18,10	18,25	18,18	0,11	53,00	52,25	52,63	0,53	11,20	9,90	9,90	10,33	0,75
50	17,85	18,25	18,05	0,28	52,65	52,20	52,43	0,32	11,15	11,40	11,20	11,25	0,13